



Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si₃N₄ pour les technologies FDSOI

Romuald Blanc

► To cite this version:

Romuald Blanc. Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si₃N₄ pour les technologies FDSOI. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENT036 . tel-01292748

HAL Id: tel-01292748

<https://theses.hal.science/tel-01292748>

Submitted on 23 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Romuald BLANC

Thèse dirigée par **Olivier JOUBERT**

codirigée par **François LEVERD**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique** et de la société **STMicroelectronics** dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatisme et Traitement du Signal**

Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si_3N_4 pour les technologies FDSOI

Thèse soutenue publiquement le **2 juin 2014**,
devant le jury composé de :

M. Christophe VALLÉE

Professeur, LTM Grenoble, Président du jury

M. Rémi DUSSART

Professeur, GREMI Orléans, Rapporteur

M. Christophe CARDINAUD

Directeur de Recherche, IMN Nantes, Rapporteur

Mlle Claudia LAZZARONI

Maitre de Conférences, LSPM Villetaneuse, Examinateur

M. Olivier JOUBERT

Directeur de Recherche, LTM Grenoble, Directeur de thèse

M. François LEVERD

Ingénieur, STMicroelectronics Crolles, Co-Encadrant de thèse



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE entre la société STMicroelectronics et le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (CNRS-LTM) situé sur le site du CEA-Leti. Je tiens donc à remercier Jean Galvier et Christophe Vérove pour m'avoir accueilli dans l'équipe R&D Gravure plasma à Crolles, ainsi qu'Olivier Joubert pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et m'avoir donné les moyens de mener à bien mon projet.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail : Christophe Vallée qui a présidé le jury, Rémi Dussart et Christophe Cardinaud qui ont accepté d'être rapporteurs et qui ont porté un grand intérêt au manuscrit, et enfin Claudia Lazzaroni qui a eu la gentillesse de se déplacer de Villetaneuse pour assister à ma présentation et poser des questions très pertinentes. Un grand merci à tous, j'espère avoir un jour l'occasion de (re)travailler avec vous.

J'aimerais adresser des remerciements tout particuliers à mon directeur de thèse, Olivier Joubert, et à mon encadrant à STMicroelectronics, François Leverd, qui m'ont tous les deux apporté beaucoup de choses en termes scientifiques et techniques, mais aussi au-delà du cadre de ma thèse. Ces deux personnes ont su trouver la façon idéale de diriger ma thèse : laisser l'indépendance nécessaire à un travail exploratoire, tout en restant disponible pour des discussions toujours fructueuses. Je tiens également à remercier Thibaut David, du CAE-Leti, qui m'a appris au début de la thèse à organiser mon travail et à le communiquer efficacement aux autres.

Passons maintenant à tous les gens qui m'ont aidé pendant ma thèse ou qui ont simplement contribué à faire de ces 3 ans une très belle période de ma vie. À STMicroelectronics, je n'aurais rien pu faire sans Sébastien Lagrasta, le spécialiste des espaceurs, qui m'a formé sur tout un tas d'équipements et qui m'a toujours aidé à combattre les arcanes du système informatique. Je remercie également Cécile Jenny, Claire Richard et Charlène Brillard avec qui je me suis lancé dans le monde mystérieux des résines, avec plus ou moins de succès. Merci à Pascal, Latifa, Linda, Olivier, Jean-Pierre, Marc, Philippe, Fanny, Enrique, Delia, et tous les autres pour les gâteaux, les barbecues, et bien sûr les fameux « Monthly » au Chardon.

Au LTM, je souhaite remercier Maxime Darnon et Gilles Cunge pour tous leurs conseils éclairés et toutes nos discussions qui m'ont permis d'avancer rapidement, ainsi que Camille Petit-Etienne et Laurent Vallier pour leur soutien inconditionnel lorsque des problèmes techniques se

présentaient. Je tiens également à remercier Sylvain David et Eddy Latu-Romain pour leurs images STEM et TEM indispensables sans lesquelles j'aurais tâtonné dans le noir. De la même façon, je remercie Bernard Pélissier, Laurent Dussault et Sébastien Labau pour leur aide sur les analyses de surfaces XPS. Un grand merci à Mélisa, Paul et Moritz qui ont défriché un peu avant moi le domaine des plasmas pulsés au laboratoire et qui ont été pour moi des modèles tout au long de ma thèse. Merci également à Nicolas Possémé et à Erwine Pargon qui ont souvent participé à nos réunions et ont donné de bonnes idées.

La thèse ne s'arrête pas au travail en laboratoire, c'est aussi une période idéale pour rencontrer des personnes et élargir ses horizons. Un grand merci à Alexandru, Paulin et Romain F. pour les parties de badminton, à Florian et Romain H. pour les squashes, et à Maxime pour tous les jeux et quizz. Merci également à Onintza, Carlos et Manon pour le road trip inoubliable dans les parcs de l'Ouest Américain (vive les conférences !). Et pour tout un tas d'autres raisons, je remercie également Mokrane, Jérôme, Odile, Philippe, Alexandra, Guillaume, Manu et tous les autres que j'ai oubliés mais qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à ma thèse. Enfin, une pensée particulière à Norah qui m'a soutenu et supporté (dans le sens subir) pendant la rédaction du manuscrit.

Pour finir, je souhaite bon courage à tous les thésards du laboratoire qui sont actuellement en pleine rédaction, à ceux qui vont l'être très bientôt, ainsi qu'à ceux qui ont mis leur écriture en suspens. Courage !!

« Le doute est la clef de toute connaissance ; qui ne doute de rien, ne sait rien. »

Proverbe perse

« Ne rien croire. Ne faire confiance à personne. »

Règles 1 & 2 de François Leverd

Table des matières

Glossaire	9
Tableau des procédés plasmas utilisés dans cette thèse	11
Chapitre I : Introduction générale et contexte de l'étude	13
I. Introduction à la microélectronique	13
I.1. Historique	13
I.2. Voie descendante ou « top-down »	14
II. Physique des plasmas	15
II.1. Plasma « froid » hors équilibre thermodynamique	15
i. La gaine	16
ii. Collisions électroniques inélastiques	17
III. La gravure plasma	18
III.1. Historique	18
III.2. Principe de la gravure plasma	18
i. La gravure chimique	18
ii. La gravure physique	19
iii. La synergie ions/neutres	20
III.3. La gravure des espaceurs	20
i. La sélectivité	22
ii. L'anisotropie	22
iii. Le contrôle dimensionnel	23
IV. Limitations actuelles	24
IV.1. Dégâts induits par le bombardement ionique	25
IV.2. Le Silicon recess	26
V. Plasmas pulsés	27
V.1. Historique	27
V.2. Principe des plasmas pulsés	27
i. Temps ON	29
ii. Temps OFF	29

V.3. Application d'une puissance de polarisation	30
VI. Contexte et objectifs de la thèse	31
Bibliographie du chapitre I	33
Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation	37
I. Les réacteurs	37
I.1. Gravure ICP.....	37
I.2. Traitement plasma post-gravure.....	39
I.3. Épitaxie.....	40
II. Les techniques de caractérisation	41
II.1. La spectroscopie de Photoélectron X.....	41
i. Le principe de base	41
ii. Le couplage spin-orbite et déplacement chimique	41
iii. La quantification	43
iv. Le dispositif expérimental	43
II.2. Ellipsométrie spectroscopique	45
i. Le principe	45
ii. L'ellipsométrie spectroscopique.....	46
iii. Les équipements utilisés dans le cadre de la thèse.....	46
II.3. Microscopie électronique : STEM & TEM.....	47
II.4. Sonde de flux d'ions	48
Bibliographie du chapitre II	51
Chapitre III : Caractérisation des procédés industriels de gravure des espaceurs.....	53
I. Mécanisme d'arrêt sur Silicium	53
I.1. Procédés de l'état de l'art	53
I.2. Impact du rapport $[CH_xF_y]/[O_2]$	59
i. Impact du rapport $[CH_2F_2]/[O_2]$ dans le procédé Leti.....	59
ii. Impact du rapport $[CH_3F]/[O_2]$ dans le procédé AMAT	61
II. Implantation de carbone	64

II.1. Mécanisme d'implantation de carbone par les procédés de gravure espaceur à l'état de l'art	64
II.2. Impact du carbone implanté sur la reprise d'épitaxie	68
i. Étude du procédé Bulk de référence	68
II.3. Retrait du carbone implanté par un plasma N_2/H_2 déporté	72
Bibliographie du chapitre III	77
Chapitre IV : Procédés de gravure des espaceurs de Si_3N_4 en plasma pulsé synchronisé	79
I. Impact de la modulation sur les propriétés physico-chimiques du plasma	79
I.1. Impact du rapport cyclique sur l'interaction plasma/surface dans les plasmas pulsés synchronisés	79
I.2. Impact du rapport cyclique sur le flux d'ions dans les plasmas pulsés	83
II. Impact de la modulation du plasma sur la gravure des espaceurs de Si_3N_4	88
II.1. Profil des espaceurs et état de surface du silicium en plasma pulsé synchronisé	88
II.2. Oxydation latérale des flancs d'espaceurs dans les plasmas pulsés synchronisés de $CH_3F/O_2/He$	93
Bibliographie du chapitre IV	97
Chapitre V : Procédés plasmas alternatifs pour la gravure des espaceurs de Si_3N_4	99
I. Ajout d'un gaz contenant du silicium	99
I.1. Ajout de $SiCl_4$ au procédé FDSOI de STMicroelectronics	99
I.2. Ajout de SiF_4 au procédé AMAT en plasma continu	102
I.3. Ajout de SiF_4 au procédé AMAT en plasma pulsé synchronisé	106
II. Modification du Si_3N_4 par bombardement ionique suivi du retrait par gravure chimique	110
II.1. Principe du procédé SmartEtch	110
II.2. Etudes préliminaires de la modification de Si_3N_4 par des plasmas H_2 et He suivis d'une gravure chimique en HF	111
II.3. Développement d'un procédé de gravure des espaceurs de Si_3N_4 dans le réacteur AdvantEdge™ DPS	115
Bibliographie du chapitre V	121

Conclusion générale et perspectives.....	123
--	-----

Glossaire

ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching
AR-XPS	Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy
CCP	Capacitively Coupled Plasma
CD	Critical Dimension
CESEG	Cyclic Selective Epitaxial Growth/Etch
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CW	Continuous Wave
DPS	Decoupled Plasma Source
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HRTEM	High Resolution TEM
ICP	Inductively Coupled Plasma
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MD	Molecular Dynamics
nMOS	n-channel Metal Oxide Semiconductor (Field Effect Transistor)
PE-ALD	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition
pMOS	p-channel Metal Oxide Semiconductor (Field Effect Transistor)
RF	Radio Frequency
Silicon recess	Consommation de silicium
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Tableau des procédés plasmas utilisés dans cette thèse

Nom du procédé	Débits de gaz (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)	
			Source (W _s)	Bias (W _b)
Procédés de gravure des espaceurs de Si ₃ N ₄				
ST Bulk	CH ₃ F 200 / O ₂ 125 / He 100	40	400	100
Leti	CH ₂ F ₂ 95 / O ₂ 63 / He 50	40	400	165
ST FDSOI ME (Main Etch)	CHF ₃ 30 / He 110	5	300	35
ST FDSOI OE (Over Etch)	CH ₃ F 200 / O ₂ 200/ He 100	90	400	8
AMAT	CH ₃ F 100 / O ₂ 70 / He 85	20	500	75
Procédés de traitement plasma post-gravure				
Flash HBr/O ₂	HBr 35/ O ₂ 50	5	530	210
O ₂ /N ₂	O ₂ 4250 / N ₂ 750	1000	2500	-
N ₂ /H ₂ (4%)	N ₂ 24000 / H ₂ 1000	1500	4500	-

Chapitre I : Introduction générale et contexte de l'étude

I. Introduction à la microélectronique

I.1. Historique

Le premier transistor bipolaire est réalisé dans un substrat de Germanium en 1947 par John Bardeen, Walter Brattain et William Schrockley, trois ingénieurs de la compagnie Bell, récompensés en 1956 du prix Nobel de Physique. Il faut attendre 1954 pour voir apparaître le premier transistor en Silicium réalisé par Texas Instrument. Quatre ans plus tard, Jack Kilby conçoit le premier circuit intégré chez Texas Instrument, et cet accomplissement lui vaudra le prix Nobel de Physique en 2000.

En 1959, la technologie « Planar » est mise au point : plusieurs transistors sont intégrés à la surface d'un seul cristal de silicium et la taille des composants (transistors mais aussi résistances et condensateurs) descend au niveau du micron. S'ensuit alors une évolution rapide des circuits intégrés.

En 1965, Gordon Moore qui n'est autre qu'un des cofondateurs d'Intel prévoit le doublement de la complexité des transistors tous les ans. Cette loi est reformulée dix ans plus tard et énonce alors que le nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce de Silicium double tous les deux ans (voir [Figure I.1](#)). Et depuis les années 80, cette conjecture n'a pas été démentie et s'est même légèrement accélérée à la fin des années 90 (doublement tous les 18 mois). De ce fait, les machines électroniques sont de moins en moins coûteuses et de plus en plus puissantes.

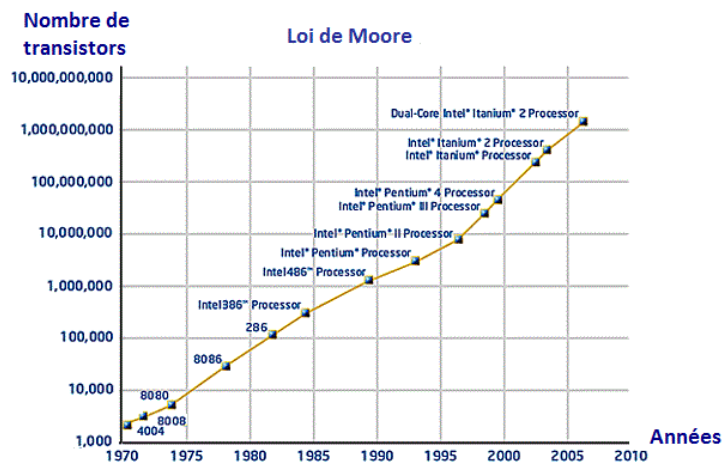


Figure I.1. Loi de Moore : Évolution du nombre de transistors dans les microprocesseurs Intel

Afin de poursuivre cette évolution exponentielle des performances, il est nécessaire de miniaturiser continuellement les transistors. Pour cela, une feuille de route est mise au point tous les ans par les grands industriels de la microélectronique qui prévoit comment atteindre les prochains nœuds technologiques : c'est l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*). Le [Tableau I.1](#) présente les prévisions établies par l'ITRS en 2013 (appelée *update 2012*) concernant les dimensions de grille des transistors pour les futures générations de circuits intégrés.

Year of production	2012	2013	2014	2015	2016
Flash ½ pitch (nm)	20	18	17	15	14.2
DRAM ½ pitch (nm)	32	28	25	23	20
MPU printed gate length (nm)	31	28	25	22	19.8
MPU physical gate length (nm)	22	20	18	17	15.3

Tableau I.1. Prévisions de l'ITRS (version 2012) pour les dimensions de longueur de grille

I.2. Voie descendante ou « top-down »

Pour fabriquer des nanostructures, deux approches sont possibles. Tout d'abord, l'assemblage direct d'atomes ou de molécules par voie ascendante que l'on appelle aussi approche « bottom-up ». D'autre part, l'approche couramment utilisée dans l'industrie pour la fabrication des transistors qui nécessite l'application successive de dépôts, lithographies et gravures est appelée voie descendante ou « top-down ». Dans cette deuxième approche, les dimensions des dispositifs sont définies par le transfert de l'image d'un masque, réalisé par photolithographie, lors de la gravure. De ce fait, la gravure par plasma est, avec la lithographie, l'étape technologique élémentaire dont dépend directement la miniaturisation des dispositifs microélectroniques [Cardinaud2000].

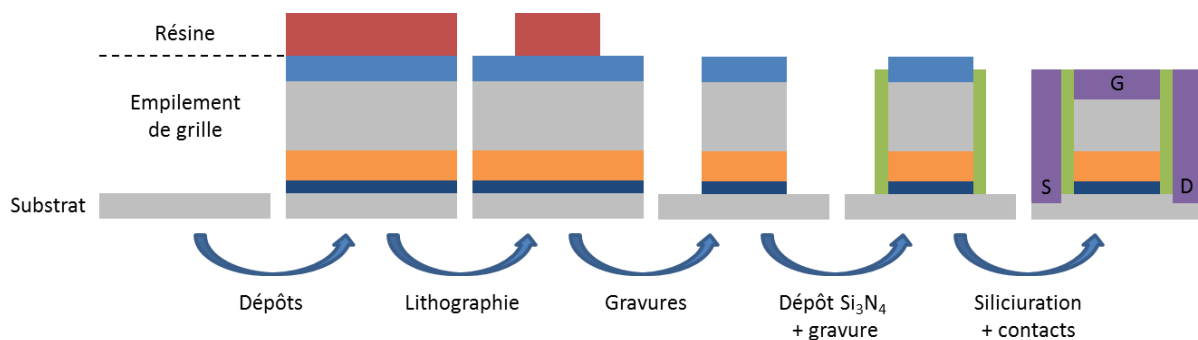


Figure I.2. Schéma des étapes principales « front end » de la fabrication d'un transistor

Dans cette thèse, seule la voie descendante est utilisée, et voici les étapes principales de la fabrication de la partie active (« front end ») d'un transistor présentées en Figure I.2 :

- Préparation du substrat : dopage du Silicium, isolation des zones de transistors par gravure et dépôt de SiO_2 (*Shallow Trench Isolation*)
- Dépôt des couches actives de l'empilement de grille : oxydes, métaux, poly-silicium, masque dur, résine photosensible
- Lithographie : délimitation des grilles dans la résine
- Gravure de l'empilement de grille
- Dépôt de Si_3N_4 et gravure sans masque pour former les espaceurs
- Siliciuration des zones source/drain et de la grille et réalisation des contacts métalliques

Parmi ces étapes de fabrication du transistor, les procédés de gravure sont des étapes clés car ils doivent transférer des motifs de quelques dizaines de nanomètres définis par lithographie le plus fidèlement possible dans les couches actives du transistor. Or à cette échelle, seule la gravure

par plasma permet un contrôle précis des dimensions latérales des motifs, ce dont n'est plus capable la gravure humide (voir Figure I.3).

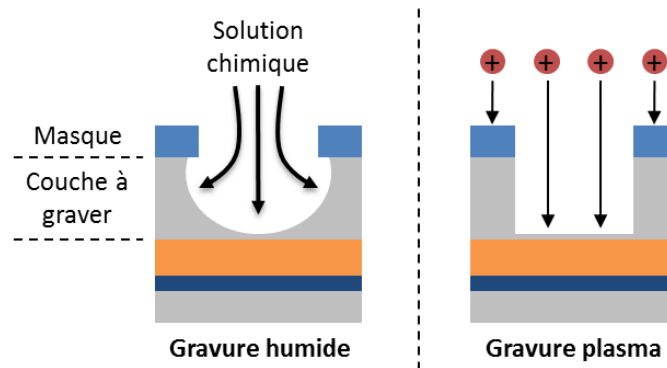


Figure I.3. Caractéristiques d'une gravure chimique et d'une gravure plasma

En effet, lors d'une gravure par voie humide, on ne contrôle pas la directivité de la gravure, c'est ce qu'on appelle une gravure isotrope. Au contraire, la gravure plasma qui est anisotrope permet d'obtenir des profils verticaux et donc un meilleur contrôle des dimensions des dispositifs.

II. Physique des plasmas

II.1. Plasma « froid » hors équilibre thermodynamique

Un plasma est au départ un gaz dans lequel on injecte un champ électromagnétique, et où des espèces vont être ionisées : des électrons vont être arrachés à des atomes ou des molécules formant ainsi des ions. C'est ce qui fait du plasma l'état de la matière le plus énergétique, appelé également le 4^{ème} état de la matière. Un plasma est donc un gaz ionisé dans lequel se trouvent des ions positifs, des électrons, parfois des ions négatifs, et des espèces neutres moléculaires ou atomiques. C'est sous cette forme que se trouve 99% de la matière connue de l'Univers. Ces plasmas « chauds » qui sont à l'équilibre thermodynamique, ne sont bien sûr pas utilisables en microélectronique puisqu'ils présentent des températures pouvant aller de quelques milliers à plusieurs millions de degrés Celsius.

En microélectronique, ce sont des plasmas « froids » hors équilibre thermique qui sont utilisés : cela signifie que les ions du plasma ont une température bien plus proche de 300 K. Pour créer ce plasma, on place un gaz dans un réacteur à faible pression (généralement entre 1 mTorr et quelques Torr) auquel on va fournir de l'énergie grâce à un champ électrique. Les électrons libres sont alors accélérés, puis cèdent leur énergie à des espèces neutres par des collisions inélastiques, ce qui conduit à la formation de paires ion/électron. Le maintien du plasma est assuré lorsque les pertes des électrons aux parois sont compensées par l'ionisation dans le volume du plasma.

Localement, on trouve dans le plasma une multitude d'espèces chargées, mais il reste globalement électriquement neutre. En d'autres termes, la densité des espèces positives est égale à la densité des espèces négatives : $n_i = n_e + n^-$. Cette propriété se vérifie à tout moment car dès qu'il y a la création d'une charge d'espace (par exemple un déficit ponctuel d'électrons), un champ électrique local s'établit et la neutralité est rapidement rétablie.

Un plasma est défini par les propriétés de ses espèces chargées : la densité électronique n_e (avec la densité d'ions $n_i \approx n_e$), l'énergie des électrons couramment écrite sous forme de température électronique T_e , et le degré d'ionisation $\alpha = \frac{n_i}{n_g + n_i}$ avec n_g la densité des neutres liée à la pression P dans le réacteur : $P = n_g k T_g$. Dans les plasmas utilisés en microélectronique, la densité d'ions reste très faible devant la densité d'espèces neutres (typiquement $\alpha \approx 10^{-3}$).

Pour fournir de l'énergie au plasma, on lui applique un champ électrique radiofréquence (RF) ou éventuellement un champ micro-onde à 2,45 GHz. Or en raison de la différence de masse entre les électrons et les ions ($M_i \gg m_e$), ces deux espèces vont se comporter différemment. En effet, les électrons qui ont une faible inertie suivent les variations du champ RF de fréquence 13,56 MHz alors que ce n'est pas le cas des ions.

Cela s'explique par l'équation de la pulsation plasma des électrons ω_{pe} et des ions ω_{pi} :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad \omega_{pi} = \sqrt{\frac{q^2 n_i}{\epsilon_0 M_i}}$$

Dans les plasmas basse pression à couplage inductif ICP (pour *Inductively Coupled Plasma*), la densité n_e est typiquement $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, et pour une fréquence d'excitation $f_{RF} = 13,56 \text{ MHz}$, on a $\omega_{pe} > 2\pi f_{RF} > \omega_{pi}$. C'est pourquoi les électrons suivent les variations instantanées du champ, absorbent la puissance injectée et sont chauffés à une température T_e élevée, typiquement de quelques eV.

Le transfert d'énergie qui mène à l'ionisation et la dissociation dans le plasma s'effectue ensuite par les collisions inélastiques entre les électrons et les neutres. Dans les plasmas utilisés en microélectronique, on parle de plasma hors équilibre thermodynamique car $T_e \gg T_i = T_g$ (typiquement $T_e = 3 \text{ eV}$ et $T_i = T_g < 0,1 \text{ eV} = 1000 \text{ K}$).

i. La gaine

Comme nous l'avons vu précédemment, le plasma entretient sa neutralité en volume grâce aux forces électrostatiques. Or aux bords du plasma, les espèces peuvent être perdues sur les parois du réacteur. Le flux des espèces dirigées vers la paroi, qui s'exprime comme $\Gamma = \frac{1}{4} n v_{th}$ avec la vitesse thermique $v_{th} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, dépend de la température T et la masse m de l'espèce. Et comme $T_e \gg T_i$ et $m_e \ll M_i$, le flux thermique des électrons Γ_e qui atteint les parois du réacteur est très supérieur au flux d'ions Γ_i . Le plasma perd donc plus d'électrons que d'ions sur les parois, or le plasma doit rester globalement neutre. Il y a alors formation d'une zone de charge d'espace qui maintient les électrons : la gaine. Le champ électrique normal aux surfaces maintient les électrons dans le volume du plasma et accélère les ions positifs vers l'extérieur (dont le substrat).

Pour que la gaine s'établisse, il faut que les ions aient une vitesse dirigée vers l'extérieur supérieure à la vitesse de Bohm : $v_B = \sqrt{\frac{eT_e}{M_i}}$. Pour cela, dans une région quasi-neutre du plasma à la lisière de la gaine appelée pré-gaine, un champ électrique égal à $\frac{T_e}{2}$ s'établit. Le flux ionique qui

bombarde les surfaces correspond donc au flux de Bohm $\Gamma_B = n_i \cdot v_B$ avec n_i la densité d'ions à la lisière de la gaine.

De ce fait, la différence de potentiel de la gaine s'ajuste de sorte que les flux moyens d'électrons et d'ions perdus aux parois s'équilibrent : $\Gamma_e = \Gamma_B$. On a alors :

$$\Delta V = \frac{T_e}{2} \cdot \left(1 + \ln\left(\frac{M_i}{2\pi m_e}\right)\right)$$

Pour un plasma d'argon, $M_i = 40$ uma et $T_e = 3$ eV, la chute de potentiel dans la gaine ΔV est de l'ordre de 15 V. Par conséquence, les ions accélérés vers la surface des parois ou d'un substrat ont une énergie de 15 eV (sans collisions). Or pour graver un matériau, il est nécessaire d'augmenter cette énergie : on applique alors une tension de polarisation négative au substrat. La capacité de blocage présente entre le générateur et le substrat se charge négativement à la tension d'autopolarisation V_{BIAS} .

Cette valeur V_{BIAS} est telle que $\Gamma_e = \Gamma_i$ sur une période RF, on obtient alors :

$$V_{BIAS} = V_{RF} + \frac{T_e}{2} \cdot \left(1 + \ln\left(\frac{M_i}{2\pi m_e}\right) - \ln\left(\frac{2\pi V_{RF}}{T_e}\right)\right)$$

Pout une tension RF appliquée au plasma $V_{RF} \gg \frac{T_e}{2}$, la tension d'autopolarisation est quasiment égale à cette tension RF ($V_{BIAS} \approx V_{RF}$). De ce fait, l'énergie des ions est directement contrôlée par la régulation de la puissance appliquée au substrat (appelée puissance bias).

ii. Collisions électroniques inélastiques

Dans un plasma, plusieurs mécanismes sont à l'origine de la création des espèces réactives. Dans tous les cas, les électrons excités par la puissance RF vont céder une partie de leur énergie lors de collisions inélastiques. Voici les réactions principales entre électrons et neutres pouvant avoir lieu dans le plasma :

- **L'ionisation** : $A + e \rightarrow A^+ + 2e$. Cette réaction permet l'entretien du plasma. Dans le cas d'une molécule, elle peut être directe : $AB + e \rightarrow AB^+ + 2e$, ou dissociative $AB + e \rightarrow A^+ + B + 2e$.
- **La dissociation** : $AB + e \rightarrow A + B + e$. Cette réaction permet la création des radicaux réactifs impliqués dans les mécanismes de gravure et de dépôt.
- **L'excitation électronique** : $AB + e \rightarrow AB^* + e$. L'électron fournit de l'énergie à la molécule qui se retrouve dans un état excité. En conséquence, la molécule peut se désexciter par l'émission d'un photon $AB^* \rightarrow AB + h\nu$. La molécule excitée pourra également se fragmenter, menant à des radicaux réactifs.
- **L'attachement électronique** : $AB + e \rightarrow A^- + B$. Cette réaction, conduisant presque toujours à une dissociation, mène à la formation d'ions négatifs qui peuvent jouer un rôle en post-décharge [Ashida1997] et réduire les phénomènes de charge des surfaces.

D'autres réactions peuvent également avoir lieu dans le plasma, mais celles citées ci-dessus sont les réactions principales à l'origine des espèces qui participent à la gravure. Les radicaux neutres

pourront ensuite atteindre les surfaces par diffusion, et les ions seront accélérés par la tension d'autopolarisation vers le substrat.

III. La gravure plasma

III.1. Historique

Avant l'utilisation des plasmas en microélectronique, les étapes de gravure étaient toutes réalisées par voie humide. Le caractère isotrope de ces gravures n'était alors par dérangeant pour des motifs de grandes dimensions. Les premières gravures par plasma datent de la fin des années 70, où ont été créés les premiers réacteurs plasmas de type CCP (*Capacitively Coupled Plasma*). Ils étaient alors utilisés principalement pour des gravures à base de Fluor et d'Oxygène avec un avantage notable sur la gravure humide : l'anisotropie.

Un réacteur de type CCP génère un faible flux d'ions à forte énergie. Dans les années 80, une amélioration notable de la densité est obtenue grâce à l'ajout d'un champ magnétique confinant les électrons dans le volume du plasma minimisant de ce fait leur perte sur les parois du réacteur. Une plus haute densité plasma peut également être obtenue par l'utilisation de plus hautes fréquences d'excitation RF : 27 ou 60 MHz. De plus, le réacteur CCP double fréquence permet pour la première fois de mieux découpler le flux d'ions, modulé par la haute fréquence, et l'énergie des ions contrôlée par la basse fréquence. [Boyle2004]

Dans les années 90, la miniaturisation continue des transistors impose aux industriels de la microélectronique des conditions différentes pour graver les empilements complexes de matériaux impliqués dans la réalisation des transistors : de forts flux d'ions à faible énergie sont nécessaires pour graver des couches minces, essentiellement pour des raisons de sélectivité entre matériaux. Apparaissent alors les sources haute densité comme les réacteurs ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), les réacteurs Hélicon, et enfin les réacteurs ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Ces derniers sont actuellement les plus utilisés en gravure plasma car ils permettent un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions, tout en ayant une forte densité plasma. Dans cette thèse, nous utiliserons les réacteurs plasma de type ICP décrits au [Chapitre II](#).

III.2. Principe de la gravure plasma

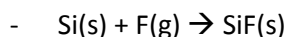
L'intérêt de la gravure plasma (aussi appelée *Reactive Ion Etching*) est l'association entre la gravure chimique qui permet la sélectivité, et la gravure physique qui donne l'anisotropie.

i. La gravure chimique

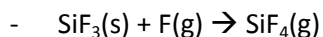
La gravure chimique correspond aux réactions des espèces chimiques réactives, les radicaux créés en phase gazeuse dans le plasma, avec le matériau ou les matériaux déposés en couches minces sur le substrat. Prenons comme exemple la gravure du silicium dans un plasma de CF_4 [Coburn1979a, Flamm1990]. Dans un premier temps, des radicaux sont créés par dissociation :

- $\text{CF}_4 + e \rightarrow \text{CF}_3 + \text{F} + e$
- $\text{CF}_n + e \rightarrow \text{CF}_{(n-1)} + \text{F} + e$

Ces radicaux sont ensuite adsorbés à la surface du substrat, et peuvent diffuser dans quelques monocouches du Silicium :



Par fluoration successive, des produits de gravure volatils vont être formés puis éliminés par pompage :



Cette chaîne de réaction ayant lieu lors de la gravure par plasma du Silicium est valable pour les autres halogènes tels que le Chlore et le Brome. Comme ces réactions sont régies par la thermodynamique, le choix de la chimie du plasma doit être fait en fonction du matériau à graver : les produits de gravure doivent être stables et volatils. Par exemple, l'Oxygène est utilisé pour la gravure de la résine, et le Chlore est le seul élément capable de former des produits de gravure volatils avec certains métaux (par exemple l'Aluminium).

C'est également cette propriété qui permet la sélectivité entre deux matériaux lors d'une gravure : la chimie du plasma peut être adaptée afin d'obtenir une grande réactivité des radicaux avec l'un des matériaux, et une faible réactivité avec le second. Lors de la gravure d'une couche mince en présence d'un masque, une grande sélectivité est souhaitable afin de préserver ce dernier.

ii. La gravure physique

Dans un plasma de gravure, la composante de gravure purement chimique intervient rarement seule ou dans des conditions bien particulières (sur les parois des motifs ou peu ou pas d'ions participent à la gravure et dans des réacteurs « downstream » qui sont conçus pour réaliser des gravures n'exploitant que les espèces radicalaires produites par le plasma). Dans la plupart des cas, le bombardement ionique intervient lors de la gravure plasma et son rôle est capital. En plus de la gravure chimique, les ions du plasma, accélérés par la gaine, induisent une pulvérisation chimique réactive des atomes de la surface du substrat (de 15 eV à quelques centaines d'eV). Grâce à la directivité et à l'énergie des ions, la gravure plasma permet d'obtenir des motifs de gravure présentant des flancs droits. Pour quantifier le rendement de pulvérisation, on peut calculer [Matsunami1984, Steinbrüchel1989] :

$$Y = A. (\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}})$$

Dans cette équation, le coefficient A est un facteur de proportionnalité qui dépend de l'angle des ions incidents et l'énergie E_{seuil} dépend de la nature du matériau cible et de l'ion incident. La pulvérisation d'un atome de la surface par un ion incident a lieu lorsque $E_{ion} > E_{seuil}$.

D'autres réactions peuvent se produire à la surface du substrat pour des énergies d'ions inférieures. Notamment, pour une énergie E_{ion} de quelques eV, les ions participent à la migration d'espèces adsorbées (le Fluor dans l'exemple précédent), au réarrangement de liaisons dans la couche réactive, et la désorption d'espèces.

iii. La synergie ions/neutres

La gravure plasma combine les avantages de la gravure chimique et physique : la sélectivité et l'anisotropie. Ceci est dû à l'effet combiné des radicaux neutres et des ions. Mais il ne s'agit pas seulement de la somme de la gravure chimique (ou gravure spontanée) et de la pulvérisation ionique : le bombardement ionique favorise la rupture de liaisons à la surface du substrat, augmentant l'adsorption de radicaux, et aide la création d'espèces volatiles et par la suite à leur désorption.

L'expérience de Coburn & Winters illustre très bien la synergie ions/neutres de la gravure plasma [Coburn1979b]. La Figure I.4 présente les effets séparés puis cumulés de la gravure chimique et physique. Dans un premier temps, le silicium est uniquement gravé chimiquement par des radicaux XeF_2 . La vitesse de gravure spontanée est alors inférieure à 10 \AA/min . Ensuite, en ajoutant un bombardement d'ions d'argon Ar^+ d'énergie 450 eV, la vitesse de gravure est multipliée par un facteur 100. Pour finir, lorsque le substrat de silicium est uniquement soumis à de la pulvérisation par des ions Ar^+ , la vitesse de gravure est à nouveau inférieure à 10 \AA/min .

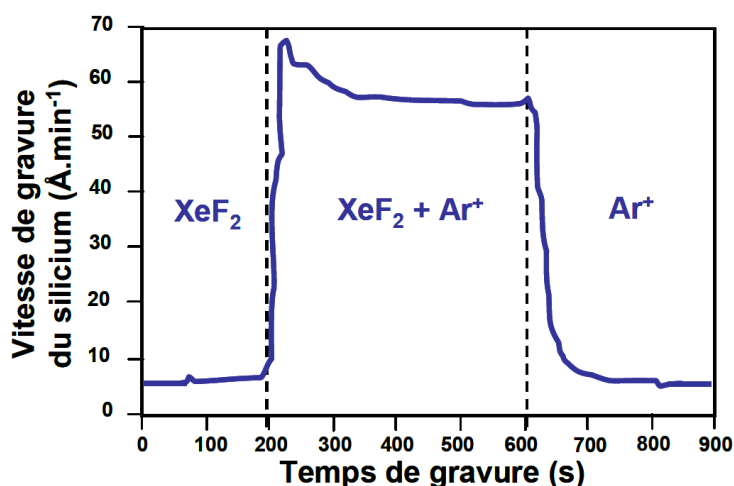


Figure I.4. Expérience de Coburn & Winters mettant en évidence la synergie ions/neutres

Cette expérience montre que l'effet combiné des radicaux et des ions est bien plus important que la somme des effets séparés : c'est la synergie ions/neutres. En pratique, cela s'explique par la présence d'une couche réactive à la surface du substrat où la formation de produits de gravure volatils est accélérée par le bombardement ionique [Mauer1978].

III.3. La gravure des espaceurs

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la gravure des espaceurs de grille composés de nitrure de silicium (Si_3N_4). Après gravure, l'espaceur se présente sous la forme d'une couche mince verticale, latérale à la grille, qui permet s'isoler électriquement et chimiquement la grille des contacts en zone source/drain.

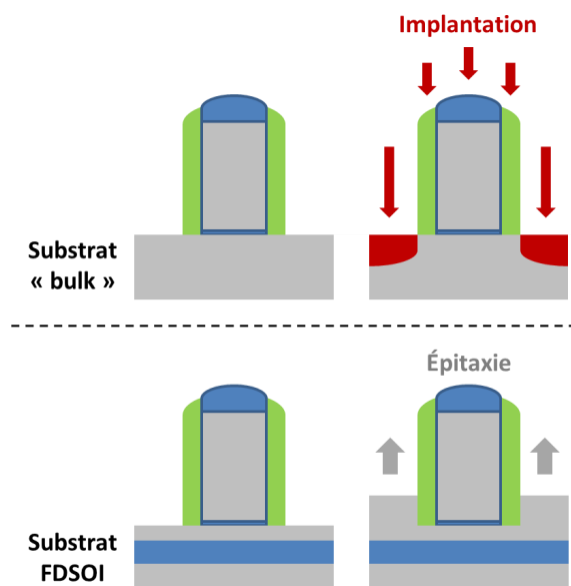


Figure I.5. Schéma de l'intégration des espaceurs sur substrat « bulk » et substrat FDSOI

Dans le cas des transistors CMOS sur substrat silicium classique (« bulk »), la formation des espaceurs est suivie par l'implantation d'ions permettant la création des zones dopées p ou n des sources et drains (voir Figure I.5). Pour les zones dopées n, il s'agit principalement d'ions As^+ et P^+ , ces atomes seront alors donneurs d'électrons dans la matrice de Si. Pour les zones dopées p, il s'agit typiquement d'ions B^+ , ces atomes seront alors accepteurs d'électrons dans la matrice de Si. La largeur des espaceurs permettra de définir la zone implantée dans les zones sources/drain, et ainsi après diffusion des dopants, fixera la largeur effective du canal sous la grille.

Il existe un second type de substrat utilisé à STMicroelectronics, commercialisé par la société Soitec : le substrat FDSOI (*Fully Depleted Silicon On Insulator*). Ce type de substrat est constitué d'une couche mince de Silicium d'épaisseur inférieure à 10 nm, isolée du Silicium « bulk » par une couche mince de SiO_2 de 25 nm d'épaisseur. Il est obtenu par le procédé Smart Cut™, initialement développé au CEA-Leti.

Lors de la fabrication de transistors CMOS sur substrat FDSOI, il n'y a pas de dopage par implantation ionique. La largeur de l'espaceur définit donc directement la longueur effective du canal sous la grille. Par contre, afin de faciliter la réalisation de la siliciuration et des contacts dans les zones sources/drain, une croissance de Silicium par épitaxie sélective est effectuée dans ces zones (cf. Figure I.5). Cette stratégie a également pour effet de réduire la résistance d'accès des transistors qui est directement liée à l'épaisseur de silicium dans ces zones.

Avant l'étape de gravure des espaceurs, l'épaisseur de la couche mince de silicium est d'environ 6 nm, avec une variabilité due aux étapes préalables de préparation du substrat et de gravure de grille. Après la gravure du Si_3N_4 , l'épaisseur de la couche mince de silicium peut être réduite de façon significative, dans le pire cas jusqu'à moins de 3 nm, ce qui pose ensuite problème lors de la recroissance du silicium par épitaxie. Pour réaliser des espaceurs au profil idéal tout en limitant la consommation du silicium, la gravure doit donc satisfaire un certain nombre de critères.

i. La sélectivité

Contrairement à d'autres étapes de gravure telles que la formation des tranchées d'isolation ou de la grille, la gravure des espaceurs est une gravure sans masque. Il n'y a donc pas besoin de sélectivité par rapport à un matériau masquant les zones non gravées. Par contre, une sélectivité de gravure élevée par rapport à la couche mince sous-jacente est indispensable pour éviter sa consommation. La sélectivité S est le rapport entre les vitesses de gravure de deux matériaux :

$$S = \frac{v_{\text{matériau à graver}}}{v_{\text{matériau d'arrêt}}}$$

Pour le procédé de gravure d'espaceurs, deux sélectivités sont à considérer :

- La sélectivité entre le Si_3N_4 et le silicium présent dans les zones sources/drain.
- La sélectivité entre le Si_3N_4 et le SiO_2 du masque de grille.

De par l'épaisseur très faible de la couche de silicium dans les zones source/drain, on s'intéresse plus spécifiquement à la sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Une sélectivité est considérée comme bonne lorsque $S > 10$.

Ce paramètre peut être contrôlé par l'énergie des ions ainsi que par la nature du gaz choisi pour la gravure et sa réactivité vis-à-vis des différents matériaux exposés. Très souvent, la sélectivité de la gravure repose sur la formation d'un « polymère » sélectivement sur certains matériaux, ce qui bloque leur gravure ou la ralentit suffisamment. Il a par exemple été démontré que la sélectivité de gravure du SiO_2 vis-à-vis du Silicium peut être augmentée significativement par augmentation du pourcentage de H_2 dans le mélange CF_4/H_2 ce qui rend le plasma plus polymérisant [Eprath1979]. Il est alors possible de trouver des conditions dans lesquelles un dépôt CF_x se forme sélectivement sur le Silicium (i.e. mais pas sur SiO_2) bloquant ainsi la gravure de ce matériau.

ii. L'anisotropie

Le second critère très important pour optimiser un procédé de gravure plasma est l'anisotropie de gravure A qui correspond au rapport des vitesses de gravure horizontale et verticale d'un même matériau.

$$A = 1 - \frac{v_{\text{hor}}}{v_{\text{vert}}}$$

Contrairement aux procédés de gravure par voie humide, la gravure plasma permet un contrôle de la vitesse de gravure verticale grâce à l'accélération des ions par le potentiel de polarisation du substrat. Dans le cas idéal, la vitesse de gravure horizontale est nulle et donc l'anisotropie est de 1. Cependant, un procédé de gravure plasma a naturellement une composante de gravure latérale puisque les radicaux neutres sont présents dans la phase gazeuse du plasma et qu'ils ont une distribution de vitesse isotrope. De ce fait, ils peuvent atteindre les parois des motifs et induire des réactions de gravure spontanée.

Il est possible de réduire ou d'éliminer la gravure latérale en formant une couche protectrice, ou couche de passivation, sur les flancs des structures gravées (voir Fig. I.6). Cette couche permet d'isoler les flancs de motifs des espèces réactives du plasma et ainsi de bloquer la gravure latérale.

Les chimies de gravure sont donc spécialement choisies pour générer à la fois les radicaux nécessaires à la gravure et les précurseurs ou produits de gravure qui participeront au dépôt. Pour ce faire, plusieurs mécanismes peuvent intervenir :

- La couche de passivation est formée par le dépôt d'espèces provenant directement de la phase gazeuse, généralement des espèces polymérisantes CH_xF_y obtenues par la dissociation de fluorocarbones (CH_2F_2 , CH_3F) [Labelle2004]
- La couche de passivation peut également être formée par le redépôt de produits de gravure peu volatils, ou redissociés dans le plasma. Plusieurs mécanismes peuvent être mis en jeu dans ce cas. Les produits de gravure peuvent être redéposés directement depuis le fond des structures gravées ou alors redéposés depuis la phase gazeuse du plasma. Eventuellement les deux mécanismes peuvent coexister.

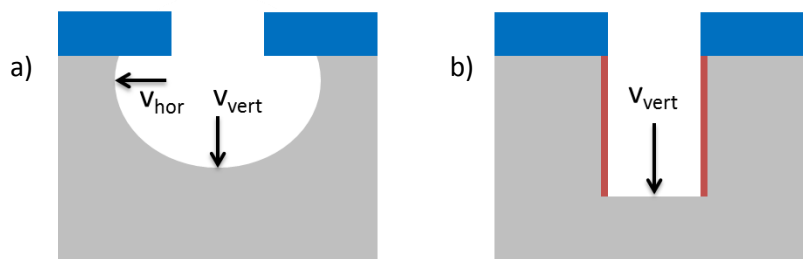


Figure I.6. Schéma représentant (a) une gravure isotrope et (b) une gravure complètement anisotrope ($A=1$)

Dans le cas des espaceurs de nitrure, une bonne anisotropie est nécessaire pour limiter la gravure latérale, et ainsi obtenir la dimension critique permettant d'obtenir les propriétés électriques souhaitées.

iii. Le contrôle dimensionnel

Un des paramètres les plus importants lors de la fabrication de transistors est le respect des dimensions définies en amont lors du design des dispositifs qui définiront leurs propriétés électriques. Lors de la gravure plasma, il est donc impératif de contrôler à l'échelle du nanomètre la dimension critique (CD pour *Critical Dimension*) du motif et ceci sur la totalité de la plaque de silicium de 300 mm de diamètre.

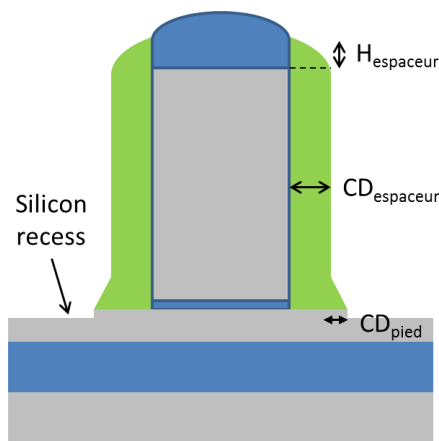


Figure I.7. Contrôle dimensionnel des espaceurs

Dans le cas particulier des espaceurs, trois dimensions critiques sont à contrôler (cf. [Figure I.7](#)) :

- Le CD latéral, typiquement mesuré à mi-hauteur de l'espaceur : CD_{espaceur}
- Le CD en bas de l'espaceur, où se forme un défaut de gravure généralement appelé « pied » :
 $CD_{\text{pied}} = CD_{\text{espaceur}(\text{bas})} - CD_{\text{espaceur}(\text{mi-hauteur})}$
- La hauteur de l'espaceur, et plus précisément la hauteur par rapport au haut de la grille :
 H_{espaceur}

En pratique, le pied de l'espaceur aura une forte influence sur la dérive des propriétés électriques des transistors, aussi bien sur substrat Si classique (avec implantation de dopants) que sur substrat FDSOI (avec épitaxie). Un procédé de gravure est considéré comme acceptable lorsque la largeur du pied est inférieure à 1 nanomètre. Quant au CD_{espaceur} , il dépend des dimensions souhaitées par le design, et peut être ajusté directement par l'épaisseur de la couche de Si_3N_4 initialement déposée.

En résumé, le contrôle efficace des dimensions critiques est réalisé en combinant une sélectivité élevée et une bonne anisotropie qui sont obtenus par l'optimisation de la chimie de gravure ainsi que des paramètres plasmas.

IV. Limitations actuelles

Plusieurs améliorations ont été apportées aux réacteurs de gravure par plasma depuis les années 90 pour accompagner la miniaturisation des transistors et l'augmentation de taille des plaques de silicium :

- Le couplage ICP : contrôle indépendant du flux d'ions et de l'énergie des ions, haute densité plasma à faible pression de travail dans le réacteur pour obtenir une bonne anisotropie [[Liebermann2005](#), [Tokashiki2009](#), [Banna2012](#)]
- L'ICP multi antennes (centre/bord) pour améliorer l'uniformité de gravure
- L'injection des gaz centre/bord pour améliorer l'uniformité
- Le porte-substrat (chuck) multizone pour adapter la température de façon radiale et améliorer encore l'uniformité de gravure
- Le pompage symétrique de la chambre pour améliorer l'uniformité de la gravure et le contrôle dimensionnel

Malgré tous ces progrès, on observe toujours des défauts de gravure dus à la nature même du plasma et à son interaction avec le substrat. Ces dégâts provoqués par le plasma dans les couches ultraminces vont altérer les profils gravés et vont donc détériorer les propriétés électriques des transistors. Comme le montre la [Figure I.8](#), ces dégâts sont principalement induits par les espèces chargées de haute énergie qui endommagent le substrat (ions) ou qui s'accumulent dans les couches minces (ions/électrons). Le flux incident d'espèces neutres peut également être un facteur limitant et créer des problèmes du type ARDE (*Aspect Ratio Dependent Etching*), c'est-à-dire que les performances de la gravure sont impactées par les facteurs de formes des structures gravées. [[Gottscho1996-1997](#)]

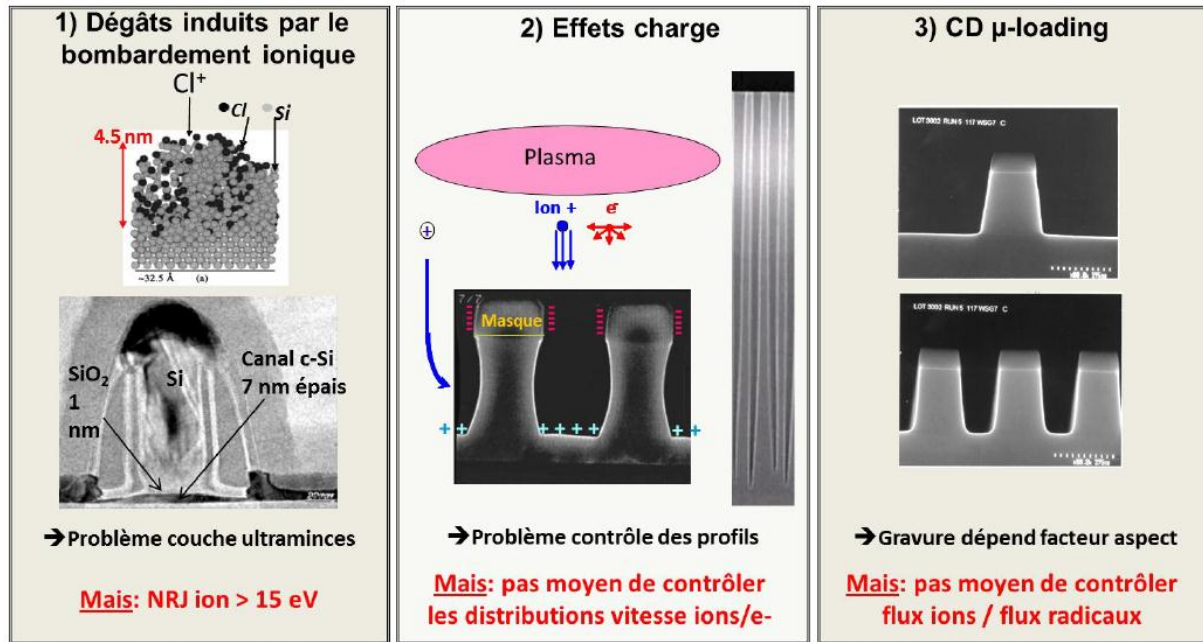


Figure I.8. Limitations actuelles de la gravure plasma

IV.1. Dégâts induits par le bombardement ionique

Pendant un procédé de gravure plasma, le substrat est exposé à différentes espèces entraînant des modifications de la surface du matériau pendant la gravure. Celles qui causent le plus de dommages sont les ions qui bombardent la surface avec des énergies allant de 15 eV à plusieurs centaines d'eV lorsqu'une puissance de polarisation est appliquée au substrat pour accélérer les ions. Le bombardement du substrat par des ions énergétiques peut causer des dégâts tels que la rupture de liaisons, ce qui mène à la création de liaisons pendantes et à la formation de chemins de diffusion dans les couches minces. Le bombardement ionique peut aussi entraîner l'amorphisation de la surface d'un substrat cristallin. [Wei1984, Donnelly1999, Vallier1999, Tuda2001, Vitale2003, Fukasawa2011]

Des résultats issus de simulation MD (*Molecular Dynamics*) montrent la création d'une couche réactive d'environ 4,5 nm lors de la gravure du silicium par des ions Cl^+ ayant une énergie de 50 eV [Barone1995]. Lors d'un procédé de gravure plasma, c'est cette dans cette couche réactive qu'a lieu la synergie ions/neutres qui permet la gravure d'un matériau. Plus récemment, Brichon *et al.* ont montré la réduction de la couche réactive à 1,5 nm pour des ions Cl^+ de 10 eV [Brichon2014]. Il est donc impossible de graver une couche ultramince sans l'endommager sur une profondeur de plusieurs couches atomiques.

Or lors de la réalisation de transistors sur substrat FDSOI, certaines étapes de gravure doivent s'arrêter sur une couche mince de silicium de 7 nm d'épaisseur. C'est le cas de la gravure des espaceurs de nitrure dans les technologies FDSOI 28 nm et inférieures. Il est donc impératif de minimiser la consommation de la couche de silicium, aussi appelée « Silicon recess », afin de garantir le bon déroulement des étapes suivantes de la fabrication des transistors ainsi que leurs propriétés électriques.

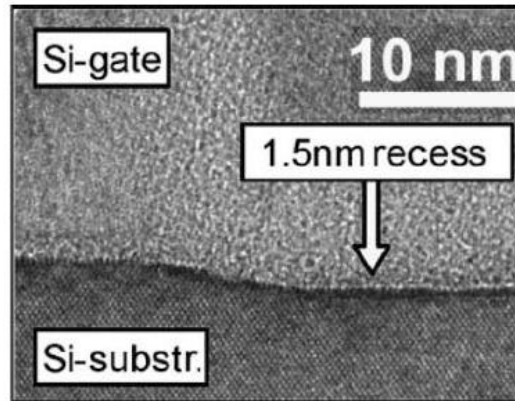


Figure I.9. Coupe TEM montrant le Silicon recess après la gravure de l'oxyde de grille HfO_2

IV.2. Le Silicon recess

La Figure I.9 montre le Silicon recess mesuré après gravure plasma de la couche mince de HfO_2 , utilisée comme oxyde de grille, avec arrêt sur silicium [Bodart2012]. Même sans polarisation du substrat, les ions ayant une énergie minimale de 15 eV provoquent une consommation du substrat de silicium supérieure à 1 nm. Cet exemple illustre bien les limites des technologies plasmas actuelles pour la gravure de couches ultraminces avec arrêt ultra-sélectif sur une couche sous-jacente.

D'autre part, il a été démontré par *Petit-Etienne et al.* [Petit-Etienne2010] que la création du Silicon recess lors de la gravure de l'oxyde de grille est due principalement à l'oxydation du silicium à travers la couche diélectrique par des chemins de diffusion générés par le bombardement ionique. La Figure I.10 illustre la création de chemin de diffusion, entraînant l'oxydation de la couche de silicium sous-jacente. Or dans les procédés utilisés actuellement dans l'industrie, les ions sont au moins accélérés à 15 eV dans la gaine du plasma et cette énergie ne peut pas être réduite dans les réacteurs ICP standards.

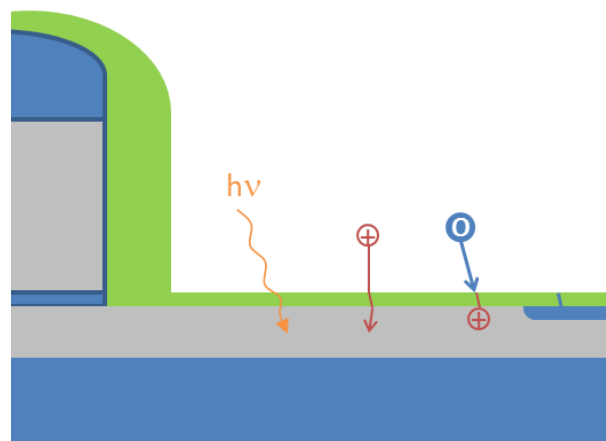


Figure I.10. Schéma montrant la création de chemin de diffusion par le bombardement ionique

La solution étudiée dans cette thèse pour pallier à ces limites consiste à utiliser un mode de fonctionnement particulier des sources plasmas : la modulation de la puissance RF en impulsions courtes que l'on appellera mode «plasma pulsé», dans lequel la puissance RF est hachée (allumée/éteinte) à une fréquence de l'ordre du kHz. En effet, les paramètres de modulation

(fréquence et rapport cyclique) peuvent offrir plus de flexibilité aux procédés actuels et permettre de travailler dans des conditions plasma inaccessibles autrement.

V. Plasmas pulsés

V.1. Historique

Les plasmas pulsés ont été étudiés à partir des années 90 dans le but de réduire les effets de charge qui se forment lors de la gravure grille ou plus généralement lors de n'importe quel procédé plasma. Les principaux effets rapportés lors de l'utilisation de plasmas pulsés sont :

- La réduction de la température électronique T_e et de la densité électronique n_e [Samukawa1994a, Samukawa1994b, Yokozawa1996]
- La réduction des effets de charge dans des tranchées [Ahn1996, Yokozawa1996, Samukawa1996]
- Un contrôle plus flexible de la fonction de distribution en énergie des ions et la réduction de l'énergie moyenne des ions [Samukawa1996]
- Diminution des rayonnements UV et VUV émis par le plasma [Okigawa2003]

Plus récemment, les études sur les plasmas ICP pulsés ont été reprises pour pallier aux limites des plasmas ICP utilisés dans l'industrie. Ces travaux ont montré que la modulation du plasma en impulsions courtes permet :

- D'améliorer la sélectivité de gravure du silicium par rapport à un masque de SiO_2 [Haass2012]
- De minimiser les dégâts induits par la gravure dans les couches ultraminces [Bodart2012]
- De réduire l'oxydation du silicium à travers une couche ultramince de SiO_2 [Petit-Etienne2010]

En effet, la pulsation du plasma permet de réduire les dommages induits par le bombardement ionique lors des procédés de gravure, et permet de modifier la nature des espèces réactives produites par le plasma.

V.2. Principe des plasmas pulsés

Lors de la modulation du plasma en impulsions courtes, la puissance RF est allumée et éteinte successivement à la fréquence $f = \frac{1}{t_{ON} + t_{OFF}}$ de l'ordre du kilohertz (cf. Fig. I.11). Le rapport cyclique (DC pour Duty Cycle) correspond au rapport entre le temps où la puissance RF est allumée sur la période totale : $DC = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}}$. Ces deux nouveaux paramètres de contrôle permettent d'étendre les capacités des réacteurs ICP sans modifications majeures.

Les plasmas pulsés sont donc prometteurs pour de nombreuses applications de l'industrie microélectronique, notamment la gravure plasma, mais leur physico-chimie demeure complexe et doit être mieux étudiée. La complexité est d'autant plus importante lorsque l'on applique une puissance de polarisation au substrat, elle aussi pulsée. C'est pour cela que l'on détaillera tout d'abord les mécanismes principaux ayant lieu dans un plasma ICP pulsé sans polarisation du substrat.

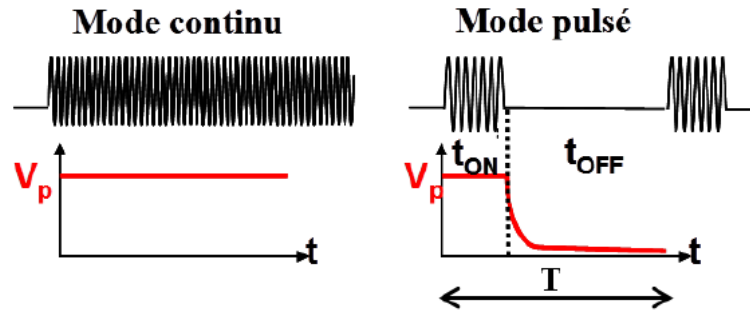


Figure I.11. Schéma de principe de la modulation du plasma en impulsion, et le potentiel plasma V_p associé

Comme exposé précédemment, la physique des plasmas ICP pulsés est maintenant connue depuis les années 90 pour des cas simples tel que les plasmas d'argon. La [Figure I.12](#) montre des résultats obtenus par des simulations numériques de type fluide [[Lieberman 1996](#)], confirmés d'autre part avec des simulations de type modèle global (ou zéro dimension) [[Ashida 1995](#), [Lieberman 1996](#)].

L'effet principal observé pendant un pulse est la modulation rapide de la température électronique T_e . Celle-ci évolue sur une échelle de temps d'environ $10 \mu s$, ce qui est beaucoup plus rapide que la durée du pulse qui est typiquement de l'ordre de 1 ms à 1 kHz . De ce fait, la température électronique est quasi-nulle pendant le temps OFF du pulse. Quant à la densité d'ions, elle évolue plus lentement avec une échelle de temps allant de 50 à $500 \mu s$. Afin d'expliquer ces variations, intéressons-nous plus en détail aux phénomènes physiques ayant lieu pendant les temps ON et OFF du pulse.

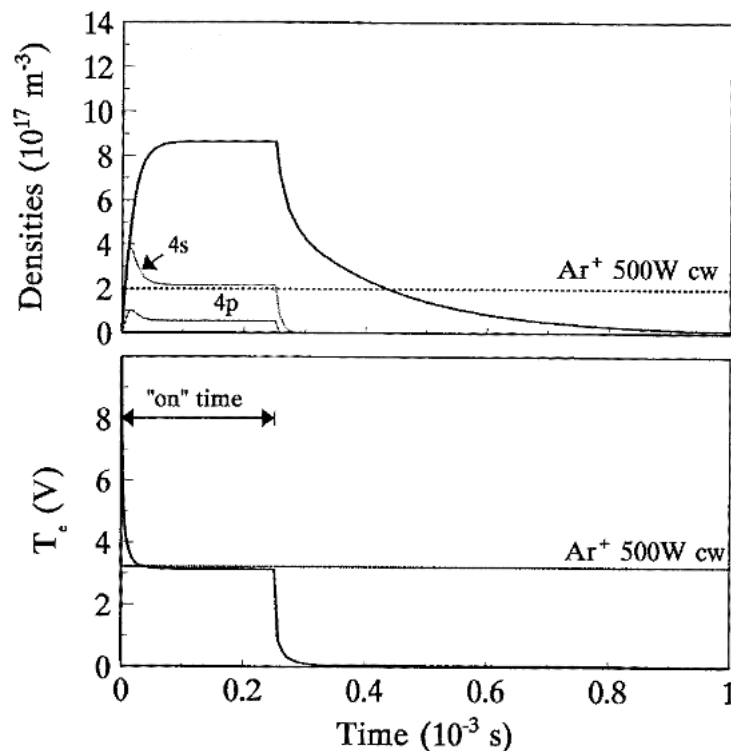


Figure I.12. Évolution des grandeurs physiques d'un plasma d'Ar lors d'un pulse de 1 ms [[Liebermann1996](#)]

i. Temps ON

A la fin du temps OFF, la densité électronique est très faible, si bien que lorsque la puissance RF est allumée, elle est absorbée par un nombre restreint d'électrons. Cela entraîne un pic de température électronique (et du potentiel plasma qui en dépend), observable sur la [Figure I.12](#) au début du temps ON. Ce pic est d'autant plus important que la densité électronique est faible au début du temps ON. De ce fait, il est bien plus marqué pour des fréquences et des rapports cycliques faibles. Ensuite, les électrons énergétiques ionisent les molécules du gaz, conduisant à l'augmentation de la densité d'ions et d'électrons, et entraînant par la même occasion la diminution de T_e . Pour un temps ON suffisamment long, le plasma atteint un état stationnaire où les phénomènes d'ionisation et de recombinaison se compensent, menant à des densités d'ions et d'électrons constantes.

Le temps de montée de la densité électronique est donné par l'équation $\frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dt} = \nu_i - \nu_r$ où ν_i est le taux d'ionisation et ν_r le taux de recombinaison aux parois du réacteur [[Ashida1997](#)]. Typiquement, la densité électronique croît exponentiellement avec une constante de temps de l'ordre de 50 μs .

ii. Temps OFF

Après l'arrêt de la puissance RF, les électrons énergétiques vont être rapidement perdus par collisions inélastiques ou aux parois, faisant ainsi chuter la température électronique. Sans ionisation, les densités d'ions et d'électrons vont alors être régies par les pertes aux parois causées par la diffusion ambipolaire.

La diffusion ambipolaire est générée par la fuite des électrons vers l'extérieur du plasma. Les électrons ayant une vitesse thermique plus grande que celle des ions, ils créent une différence de potentiel avec le centre plus riche en ions. De ce fait, les ions vont être accélérés par le champ électrique dirigé vers l'extérieur du plasma et les électrons freinés. Globalement, la diffusion ambipolaire est limitée par les ions ayant une vitesse de l'ordre de $\sqrt{\frac{k_B T_e}{M_i}}$. Pendant le temps OFF, la température électronique est très faible, donc la densité du plasma chute avec une constante de temps de l'ordre de 100 μs .

Dans le cas des plasmas électronégatifs, un autre phénomène a lieu pendant la post-décharge : des ions négatifs sont créés par attachement électronique. En conséquence, les électrons sont perdus beaucoup plus rapidement que par diffusion ambipolaire et la densité des électrons chute plus vite que celle des ions positifs. Dans certains cas particuliers, les électrons sont majoritairement perdus par attachement, et on a alors la formation d'un plasma ion/ion. Les ions négatifs ne sont alors plus confinés par la gaine et peuvent atteindre le substrat lors du procédé de gravure plasma. Cependant, leurs effets sont encore mal compris et restent à étudier.

Pour les procédés de gravure plasma, l'intérêt des plasmas pulsés réside dans le temps OFF. En effet, la modulation rapide de T_e et par conséquent du potentiel plasma entraîne également une modulation de l'énergie des ions bombardant le substrat. Comme le montre la [Figure I.12](#), le flux d'ions encore présent pendant le temps OFF bombardera le substrat avec une faible énergie, diminuant ainsi les dommages créés dans les couches minces par les ions. L'énergie moyenne des

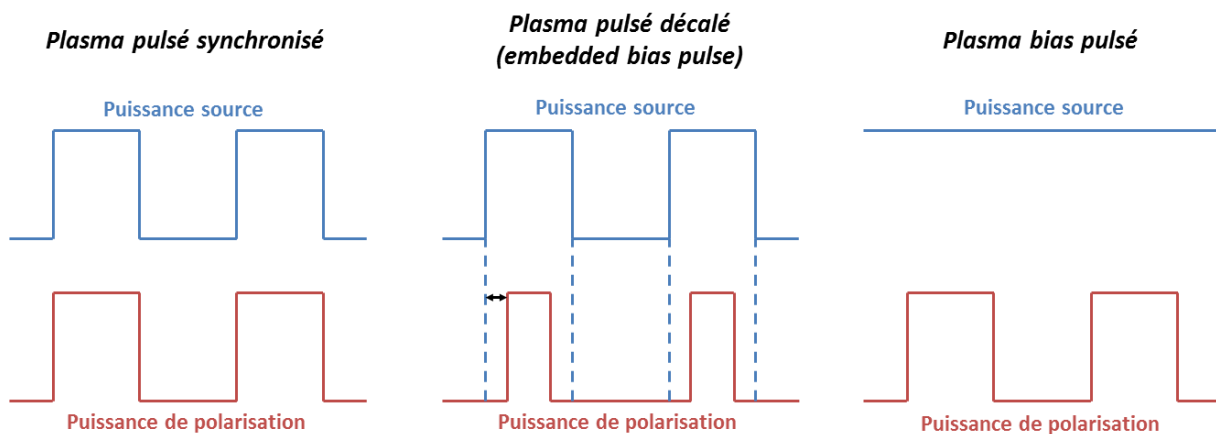
ions pourra ainsi être inférieure à 15 eV, ce qui n'est pas possible avec les procédés de gravure plasma ICP standards. Ces ions de faible énergie peuvent également participer à la réduction des effets de charge [Hwang1998] de même que les ions négatifs atteignant les surfaces pendant la post-décharge.

La modulation rapide de T_e influe également sur la production de radicaux neutres. En effet, ceux-ci sont principalement créés par dissociation lors de collisions avec des électrons énergétiques. De ce fait, les radicaux ne seront dissociés que pendant le temps ON du pulse alors que les réactions de recombinaison sur les parois du réacteur ne cessent jamais. La densité de radicaux sera donc directement proportionnelle au rapport cyclique DC. Plus le rapport cyclique est faible et plus la densité de radicaux dans le plasma est faible. On a donc à notre disposition la possibilité de moduler la concentration de radicaux dans le plasma simplement en jouant sur le rapport cyclique. De plus, Bodart *et al.* ont montré que la densité de radicaux évolue avec une échelle de temps bien plus longue que le pulse de 1 ms, produisant ainsi une densité quasi-constante de radicaux sur la période entière [Bodart2012].

V.3. Application d'une puissance de polarisation

Lors d'un procédé de gravure plasma, le substrat est presque toujours polarisé afin de rendre la gravure plus directionnelle. Or dans les explications précédentes, il n'est question que de la puissance RF source du plasma qui est modulée en impulsions courtes. La puissance de polarisation peut être elle aussi pulsée, de façon synchronisée ou non avec la modulation de la puissance source. Lorsque les deux puissances sont modulées avec la même fréquence et le même rapport cyclique, on parlera de plasma pulsé synchronisé. D'autre part, le temps ON du pulse de la puissance de polarisation peut être différent du temps ON de la puissance source : il peut être plus court et décalé avec un léger délai. On appellera alors ce mode de fonctionnement de modulation la polarisation à pulse embarqué (*embedded pulse*).

Il est également possible de ne pulser que la puissance de polarisation (bias pulsé) afin de conserver une densité d'ions constante et de ne moduler que l'énergie des ions (≥ 15 eV). En effet, lorsque le substrat sera polarisé, les ions seront accélérés et le bombardement ionique sera énergétique. Au contraire, lorsque la puissance de polarisation sera coupée, les ions auront l'énergie typique correspondant à la chute de tension dans la gaine sans polarisation (15 eV).



Les modes de fonctionnement sont schématisés en [Figure I.13](#). Dans cette thèse, seuls les plasmas pulsés synchronisés ont été étudiés pour la gravure des espaceurs de nitrure.

VI. Contexte et objectifs de la thèse

Cette thèse a été effectuée en partenariat entre STMicroelectronics, le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, et le Leti. Les objectifs de l'étude ont donc été conditionnés par le besoin de trouver des solutions rapidement implémentables dans le contexte industriel tout en apportant des explications à des phénomènes physiques complexes.

Le but de ce travail de thèse est d'étudier le potentiel des plasmas pulsés synchronisés pour pallier les limitations des procédés actuels de gravure dans les plasmas continus des espaceurs de nitrure pour les technologies de transistors 28 nm et inférieures sur substrat FDSOI. Pour cela, les procédés actuels ont tout d'abord été caractérisés finement avec les méthodes d'analyses présentées dans le **chapitre 2**.

Dans le **chapitre 3**, nous allons montrer les phénomènes ayant lieu lors de l'atterrissage de la gravure plasma du nitrure sur la couche de silicium sous-jacente. En effet, pour limiter les dégâts causés par cette étape de gravure et anticiper les éventuels problèmes pouvant se répercuter sur les étapes suivantes de la fabrication des transistors, il est nécessaire de connaître l'état de la surface du silicium après gravure.

Suite à l'identification des dommages causés par les procédés actuels de gravure dans le silicium, nous allons montrer dans le **chapitre 4** le gain apporté par l'utilisation de plasmas pulsés synchronisés pour la gravure des espaceurs de nitrure. Pour cela, nous allons étudier les modifications induites par la pulsation du plasma sur la physico-chimie du plasma, puis sur l'état de surface obtenu après gravure, et enfin sur le profil des espaceurs gravés sur substrat FDSOI.

Le **chapitre 5** sera quant à lui consacré à des études complémentaires, tel que l'ajout d'un gaz contenant du silicium, le SiF_4 , dans le plasma de gravure afin de comparer son effet dans des plasmas continus et dans des plasmas pulsés synchronisés. Enfin, une approche différente basée sur la modification du nitrure par implantation d'hélium ou d'hydrogène, puis son retrait par gravure humide, sera présentée.

Bibliographie du chapitre I

- [Cardinaud2000] C. Cardinaud, M. C. Peignon, P. Y Tessier, "Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies", *Applied Surface Science* 164, 72 (2000)
- [Ashida1997] S. Ashida and M. A. Lieberman, "Spatially averaged (global) model of time modulated high density chlorine plasmas", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 854 (1997)
- [Boyle2004] P. C. Boyle, A. R. Ellingboe and M. M. Turner, "Independent control of ion current and ion impact energy onto electrodes in dual frequency plasma devices", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 697 (2004)
- [Coburn1979a] J. W. Coburn and H. F. Winters, "Plasma etching - A discussion of mechanisms", *J. Vac. Sci. Technol.* 16, 391 (1979)
- [Flamm1990] D. L. Flamm, "Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas", *Pure Appl. Chem.* 62(9), 1709 (1990)
- [Matsunami1984] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, and H. Tawara, "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monotonic solids", *At. Data Nucl. Data Tables* 31(1), 1 (1984)
- [Steinbrüchel] C. Steinbrüchel, "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy", *Appl. Phys. Lett.* 55(19), 1960 (1989)
- [Coburn1979b] J. W. Coburn and H. F. Winters. "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry – An important effect in plasma etching" *J. Appl. Phys.* 50(5), 3189 (1979)
- [Mauer1978] J. L. Mauer, J. S. Logan, L. B. Zielinski, and G. C. Schwartz. "Mechanism of silicon etching by a CF₄ plasma", *J. Vac. Sci. Technol.* 15(5), 1734 (1978)
- [Eprath1979] L.M. Eprath, "Selective etching of Silicon Dioxide using reactive ion etching with CF₄-H₂", *J. Electrochem. Soc.* 126, (1979)
- [Labelle2004] C. B. Labelle, V. M. Donnelly, G. R. Bogart, R. L. Opila, and A. Kornblit, "Investigation of fluorocarbon plasma deposition from c-C₄F₈ for use as passivation during deep silicon etching", *J. Vac. Sci. Technol. A* 22(6), (2004)
- [Lieberman2005] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", 2nd Edition, Wiley Edition (2005)
- [Tokashiki2009] K. Tokashiki, H. Cho, S. Banna, J. Y. Lee, K. Shin, V. Todorow, W. S Kim, K. Bai, S. Joo, J. D. Choe, K. Ramaswamy, A. Agarwal, S. Rauf, K. Collins, S. Choi, H. Cho, H. J. Kim, C. Lee, D. Lymberopoulos, J. Yoon, W. Han, and J. T. Moon, "Synchronous Pulse Plasma Operation upon Source and Bias Radio Frequency for Inductively Coupled Plasma for Highly Reliable Gate Etching Technology", *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 08HD01 (2009)

- [Banna2012] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon, and O. Joubert, "Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes", *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, 040801 (2012)
- [Wei1984] C. C. Wei and T. P. Ma, "Reduction of apparent dopant concentration in the surface space charge layer of oxidized silicon by ionizing radiation", *Appl. Phys. Lett.* 45, 900 (1984)
- [Donnelly1999] V. M. Donnelly, F. P. Klemens, T. W. Sorsch, G. L. Timp, and F. H. Bau-mann, "Oxidation of Si beneath thin SiO₂ layers during exposure to HBr/O₂ plasmas, investigated by vacuum transfer X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 74, 1260 (1999)
- [Vallier1999] L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot, and O. Joubert, "Thin gate oxide behavior during plasma patterning of silicon gates", *Appl. Phys. Lett.* 75, 1069 (1999)
- [Tuda2001] M. Tuda, K. Shintani, and J. Tanimura, "Study of plasma-surface interactions during overetch of polycrystalline silicon gate etching with high-density HBr/O₂ plasmas", *Appl. Phys. Lett.* 79, 2535 (2001)
- [Vitale2003] S. A. Vitale and B. A. Smith, "Reduction of silicon recess caused by plasma oxidation during high-density plasma polysilicon gate etching", *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2205 (2003)
- [Fukasawa2011] M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa, and T. Tatsumi, "Structural and electrical characterization of HBr/O₂ plasma damage to Si substrate", *J. Vac. Sci. Technol. A* 29, 041301 (2011)
- [Barone1995] M. E. Barone and D. B. Graves, "Molecular-dynamics simulations of direct reactive ion etching of silicon by fluorine and chlorine", *J. Appl. Phys.* 78, 6604 (1995)
- [Brichon2014] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, and O. Joubert, "MD simulations of low energy Cl_x⁺ ions interaction with ultrathin silicon layers for advanced etch processes", *J. Vac. Sci. Technol. A* 32, 021301 (2014)
- [Bodart2012] P. Bodart, "Etude et développement de procédés de gravure de couches ultra minces à base de plasmas pulsés", Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble (2012)
- [Petit-Etienne2010] C. Petit-Etienne, M. Darnon, L. Vallier, E. Pargon, G. Cunge, F. Boulard, S. Banna, T. Lill and O. Joubert, "Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing", *J. Vac. Sci. Technol. B* 28(5), 926 (2010)
- [Samukawa1994a] S. Samukawa and K. Terada, "Pulse-time modulated electron cyclotron resonance plasma etching for highly selective, highly anisotropic, and less-charging polycrystalline silicon patterning", *J. Vac. Sci. Technol. B* 12, 3300 (1994)
- [Samukawa1994b] S. Samukawa, "Highly Selective and Highly Anisotropic SiO₂ Etching in Pulse-Time Modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 2133 (1994)
- [Yokosawa1996] A. Yokozawa, H. Ohtake, and S. Samukawa, "Simulation of a Pulse Time-Modulated Bulk Plasma in Cl₂", *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 2433 (1996)

- [Ahn1996] T. H. Ahn, K. Nakamura, and H. Sugai, "Negative ion measurements and etching in a pulsed-power inductively coupled plasma in chlorine", *Plasma Sources Sci. Technol.* 5, 139 (1996)
- [Samukawa1996] S. Samukawa and T. Mieno, "Pulse-time modulated plasma discharge for highly selective, highly anisotropic and charge-free etching", *Plasma Sources Sci. Technol.* 5, 13 (1996)
- [Okigawa2003] M. Okigawa, Y. Ishikawa, and S. Samukawa, "Reduction of ultraviolet-radiation damage in SiO₂ using pulse-time-modulated plasma and its application to charge coupled 44 device image sensor processes", *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2448 (2003)
- [Haass2012] M. Haass, "Pulsed plasmas for etch applications", Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble (2012)
- [Ashida1995] S. Ashida, C. Lee, and M. A. Lieberman, "Spatially averaged (global) model of time modulated high density argon plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 2498 (1995)
- [Liebermann1996] M. A. Lieberman, S. Ashida, "Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges", *Plasma Sources Sci. Technol.* 5, 145 (1996)
- [Hwang1998] G. S. Hwan and K. P. Giapis, "Mechanism of charging reduction in pulsed plasma etching", *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 2291 (1998)

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

Dans cette thèse, plusieurs réacteurs plasmas ont été utilisés afin d'étudier aussi bien les procédés de gravure des espaceurs utilisés actuellement dans l'industrie que des procédés plus innovants. De plus, d'autres types de réacteurs ont été utilisés pour des étapes de traitement plasma post-gravure pour étudier l'impact de la gravure des espaceurs sur la croissance par épitaxie en technologie FDSOI. Enfin, plusieurs techniques de caractérisation ont été employées afin d'identifier les mécanismes d'interaction plasma/surface se produisant pendant la gravure des espaceurs, et sont donc présentées dans ce chapitre.

I. Les réacteurs

I.1. Gravure ICP

Les travaux de cette thèse ont été effectués dans plusieurs réacteurs de gravure industriels de type ICP, tous conçus pour des substrats de 300 mm de diamètre.

L'étude sur les procédés de gravure par plasma pulsé synchronisé a été réalisée dans un réacteur AdvantEdge™ DPS (*Decoupled Plasma Source*) de la société Applied Materials [Banna2009]. Les parois de cette chambre sont constituées d'alumine et sont maintenues à une température de 65°C. Le porte-substrat est équipé d'un système de clampage électrostatique, ce qui assure la régulation thermique du substrat grâce à la circulation d'un flux d'Hélium sur sa face arrière.

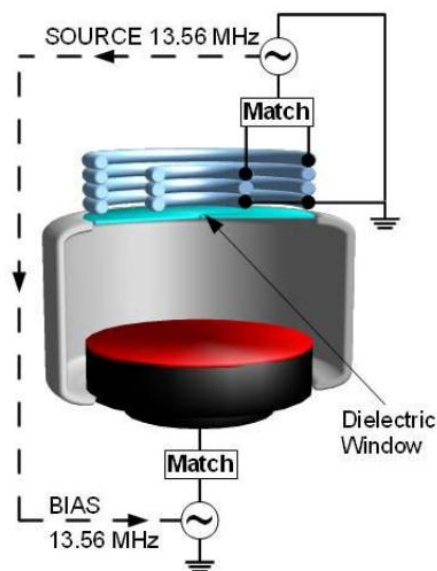


Figure II.1. Schéma du réacteur de gravure AdvantEdge™ DPS

La puissance source injectée dans le plasma et la puissance de polarisation du substrat sont toutes deux délivrées par des générateurs RF fonctionnant à 13,56 MHz. La transmission de la puissance source vers le plasma est assurée par deux bobines concentriques, séparées du plasma par une fenêtre diélectrique composée d'alumine frittée (voir Figure II.1). Lorsque qu'un courant RF

circule dans les bobines, elles se comportent comme le circuit primaire d'un transformateur. Les variations du courant induisent un champ magnétique oscillant qui va à son tour générer un champ électrique azimutal dans le plasma. Les électrons vont alors suivre ce champ électrique RF et vont générer un courant RF dans le plasma, qui correspond donc au circuit secondaire d'un transformateur.

Quant à la puissance de polarisation ou puissance « bias », elle est transmise directement au porte-substrat (et donc au substrat) à travers la capacité de blocage qui est à l'origine de la tension d'autopolarisation discutée dans le [Chapitre I](#). Comme l'exprime le nom du réacteur, DPS pour Source Plasma Découplée, la puissance source permet le contrôle de la densité du plasma tandis que l'énergie des ions est déterminée par la puissance bias de façon découplée.

Afin d'élargir la fenêtre de procédés accessibles dans ce type de réacteur, les deux générateurs ont été équipés du système Pulsync™ pour moduler le plasma en impulsions. Les générateurs peuvent être pulsés indépendamment l'un de l'autre : par exemple pour obtenir des puissances source continue et bias pulsée. Le générateur bias peut également être asservi au générateur RF source afin de produire des pulses totalement synchronisés (même fréquence et rapport cyclique), ou avec un délai programmé comme présenté [au Chapitre I](#). Les domaines accessibles sont compris entre 500 Hz et 20 kHz pour la fréquence de modulation et le rapport cyclique peut être compris entre 10% à 90%. [[Petit-Etienne2010](#), [Banna2012](#)].

Ce réacteur a également été modifié pour accueillir différentes techniques de caractérisation, telles qu'une sonde de flux d'ions et un ellipsomètre in-situ. Pour cela, plusieurs ports de 1 cm de diamètres ont été percés dans la paroi du réacteur. De plus, le réacteur est connecté à un outil de mesure XPS via une chambre de transfert sous vide, ce qui permet d'effectuer des analyses XPS directement après gravure sans exposition à l'air. [[Pelissier2008](#)].

En parallèle, l'étude des procédés de référence utilisés à STMicroelectronics et au Leti est menée sur des réacteurs de gravure ICP du même type fabriqués par l'équipementier Lam Research : les modèles 2300 Kiyo® et 2300 Kiyo® CX. Les différences notables avec le réacteur d'Applied Materials se situent au niveau de l'antenne ICP composée d'une seule bobine dans le cas du réacteur Kiyo®, qui de plus ne possède pas de générateur pulsé. Quant au réacteur Kiyo® CX, seul le générateur de polarisation peut être pulsé. Pour finir, les parois des réacteurs fournis par la société Lam Research sont recouvertes d'une couche d'oxyde d'Yttrium Y_2O_3 .



Figure II.2. Réacteur Kiyo® CX fabriqué par Lam Research

Les procédés de gravure, dont les chimiques sont basées sur le mélange d'un gaz fluorocarboné CH_xF_y et d'oxygène, sont exposés dans le tableau en [page 8](#) présentant tous les procédés plasmas étudiés dans cette thèse.

I.2. Traitement plasma post-gravure

Lors de la fabrication des transistors, les étapes de gravure sont très souvent suivies de traitements plasmas permettant de retirer les résidus formés sur les surfaces des matériaux lors de la gravure. Ces résidus peuvent corroder les surfaces lors d'exposition à l'air s'ils sont constitués de chlore ou de fluor, ou peuvent être source de particules. Nous allons étudier dans cette thèse l'état de surface du Silicium après gravure des espaceurs et son impact sur l'étape suivante de croissance par épitaxie. Or pour cela, nous allons qualifier différents traitements plasmas post-gravure utilisés à STMicroelectronics.

Certains procédés de post-traitement peuvent être effectués directement dans la chambre de gravure ICP où sont gravés les espaceurs. C'est le cas du « flash » HBr/O_2 présenté dans le tableau en [page 8](#). On le nomme ainsi car il s'agit d'un procédé plasma très court (5 s) destiné à nettoyer la surface des résidus carbonés.

D'autres traitements sont réalisés dans un réacteur plasma à source micro-onde déportée, de fréquence 2,45 GHz, où le plasma est créé dans une chambre séparée du substrat par une grille reliée à la masse ne laissant ainsi passer que les radicaux neutres. Ce type de réacteur offre une forte densité de radicaux, mais comme les ions sont stoppés par la grille, la gravure est purement chimique et donc isotrope. C'est pourquoi on y effectue principalement des traitements post-gravure à base d'oxygène (O_2/N_2) pour retirer les résidus carbonés laissés à la surface du silicium après le procédé de gravure. Ce réacteur micro-onde également fabriqué par Lam Research est relié au réacteur de gravure ICP via une chambre de transfert sous vide.



Figure II.3. Equipement Novellus Gamma GxT® avec sa disposition en « barillet »

Enfin, d'autres traitements plasmas post-gravure sont réalisés dans un réacteur Gamma GxT® développé par Novellus¹. Cette machine a une architecture multi-stations : une chambre sous vide contient plusieurs stations où la chimie et l'allumage du plasma peuvent être contrôlés indépendamment. Pour ce faire, six porte-substrats sont placés autour d'un robot en « barillet » (cf

¹ Novellus a été racheté par Lam Research en juin 2012

Figure II.3). Celui-ci permet un flux de production élevé (six plaques sont dans la chambre en même temps) mais cela oblige une plaque à parcourir toutes les stations successivement. La première station n'est pas munie de source plasma et sert uniquement à thermaliser les plaques à une température de l'ordre de 300°C. Les stations suivantes sont surmontées de sources plasmas RF (de fréquence 13,56 MHz) séparées de la chambre principale par des douchettes reliées à la masse. De ce fait, les ions sont stoppés et seuls les radicaux neutres peuvent atteindre le substrat par diffusion. Chaque source peut être allumée indépendamment, et les gaz sont amenés par les douchettes ce qui permet de sélectionner une chimie de gravure par station.

Nous opérerons dans ce réacteur des traitements post-gravure contenant non pas de l'oxygène mais de l'hydrogène (voir procédé N_2/H_2). Le pourcentage d'hydrogène peut être ajusté entre 4% et 16%, et le temps total du procédé est obtenu en additionnant le temps par station pour les 5 stations surmontées d'une source plasma.

I.3. Épitaxie

Lors de la fabrication des transistors sur substrat FDSOI, la gravure des espaceurs et les post-traitements plasmas sont suivis d'une étape de croissance de Silicium par épitaxie pour réaliser les sources/drains surélevés. Ce procédé d'épitaxie par jets moléculaires est réalisé dans un réacteur industriel de type Epsilon® fabriqué par l'équipementier ASM.

Lors d'un procédé d'épitaxie, la croissance est obtenue par la réaction d'un gaz avec la surface d'un substrat porté à haute température. Le concept est équivalent au procédé de croissance CVD (*Chemical Vapour Deposition*), mais l'épitaxie permet en plus une croissance cristalline identique à celle du substrat, et un contrôle du dépôt à l'échelle de la couche atomique. De ce fait, les sources/drains surélevés obtenus par épitaxie ont la même orientation cristalline que la couche ultramince de Silicium initiale. Mais pour ce faire, l'état de surface du Silicium ne doit présenter ni défauts de cristallinité, ni résidus issus des étapes de fabrication préalables.

Le procédé d'épitaxie est donc précédé d'une étape de gravure humide par HF (« wet » HF) qui permet de retirer sélectivement l'oxyde à la surface du Silicium, générant ainsi une surface passivée par des liaisons Si-H propice à une bonne reprise d'épitaxie. Le procédé de « wet » HF est calibré pour graver 35 Å de SiO_2 déposé par CVD haute température (oxyde thermique). De ce fait, les contaminants présents au-dessus de la couche d'oxyde peuvent être également éliminés lors de la gravure de cette couche : c'est ce que l'on appelle un effet de « lift-off ».

L'étape de gravure HF a un autre effet direct : la gravure du masque dur de SiO_2 présent au-dessus de la grille de poly-silicium. En conséquence, le poly-silicium est également exposé pendant l'étape d'épitaxie donnant lieu à une croissance non contrôlée de la grille poly-cristalline (effet « champignon ») [Hartmann 2013]. Pour pallier à cette problématique, une méthode a été développée pour ne faire croître du Silicium que dans la zone source/drain monocristalline : c'est l'épitaxie sélective cyclée (ou CESEG pour *Cyclic Selective Epitaxial Growth/Etch*). Des cycles de dépôt non sélectif à base de dichlorosilane (SiH_2Cl_2) sont alternés avec des cycles de gravure par du HCl dans le même réacteur. Or comme le poly-silicium est gravé plus vite que le silicium monocristallin, l'application de plusieurs alternances dépôt/gravure permet in-fine de ne faire croître du silicium que dans les zones sources/drains monocristallines.

Le procédé d'épitaxie est opéré à 725°C, sous une pression de 20 Torr. Le nombre de cycles de dépôt et de gravure a été déterminé pour obtenir une croissance de Silicium de 19 nm dans les zones sources/drains, et ceci sur des surfaces de Silicium propres non-exposées à un plasma de gravure.

II. Les techniques de caractérisation

II.1. La spectroscopie de Photoélectron X

La Spectrométrie de Photoélectron X (*X-ray Photoelectron Spectrometry*) est une méthode physique d'analyse de surface mise au point à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années 60, sous la direction de Kai Siegbahn, ce qui lui valut le prix Nobel en 1981. La méthode était anciennement nommée ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). L'XPS est une puissante technique non-destructive qui permet l'analyse quantitative de la composition de surface sur quelques nanomètres de profondeur.

i. Le principe de base

L'XPS est basé sur l'effet photoélectrique, décrit sur la [Figure II.4](#). Un photon X d'énergie $h\nu$ connue transfère toute son énergie à un électron de cœur d'un atome. L'électron va être éjecté de son orbitale avec une certaine énergie cinétique. L'énergie de liaison E_L de l'électron dans l'échantillon peut être déterminée en mesurant cette énergie cinétique E_c :

$$E_L = h\nu - E_c - W_{spec}$$

avec W_{spec} la fonction d'extraction du spectromètre correspondant à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi de l'électron (identique dans l'échantillon et dans le spectromètre, cf. [Figure II.4](#)) et son niveau de vide dans le spectromètre [Briggs1983]. En mesurant l'énergie cinétique des électrons éjectés de la surface de l'échantillon, il est donc possible de déterminer leur énergie de liaison qui dépend à la fois de l'espèce d'origine et de son environnement chimique.

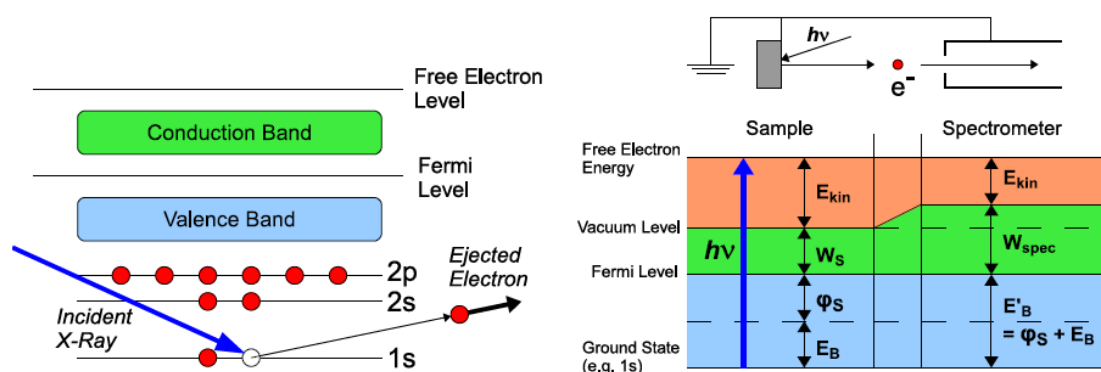


Figure II.4. Schéma de principe de l'XPS

ii. Le couplage spin-orbite et déplacement chimique

Comme chaque espèce chimique possède des énergies de liaison différentes avec ses atomes de cœur, ces espèces sont facilement identifiables sur un spectre XPS par des pics bien connus.

Lorsqu'ils sont mesurés avec une haute résolution, ces pics peuvent être composés de multiples pics. Cette séparation en plusieurs composantes peut avoir deux raisons.

Tout d'abord, le signal issu de la plupart des orbitales atomiques est séparé en deux pics à cause des deux spins possibles pour l'électron $\pm 1/2$: c'est le couplage spin-orbite. Une orbitale est définie par le nombre quantique principal n (couches K,L,M...) et le nombre quantique secondaire l correspondant à la sous-couche s,p,d... Or le moment angulaire total de l'électron est donné par $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Hormis le sous-niveau s pour lequel $l=0$, toutes les orbitales ont deux états possibles avec deux énergies de liaison différentes, ce qui donne lieu à un doublet.

La Figure II.5 montre le niveau 2p du silicium. Pour celui-ci, le moment angulaire \vec{J} peut prendre les 2 valeurs $1+1/2$ et $1-1/2$: on parle alors du doublet $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ (séparé de 0,6 eV). Le rapport d'aire entre les deux pics du doublet dépend également de l'orbitale. Pour ce doublet, l'aire du pic $2p_{3/2}$ est deux fois supérieure à celle du pic $2p_{1/2}$. Ces caractéristiques dépendent uniquement du couplage spin-orbite et ne sont pas affectées par l'environnement chimique.

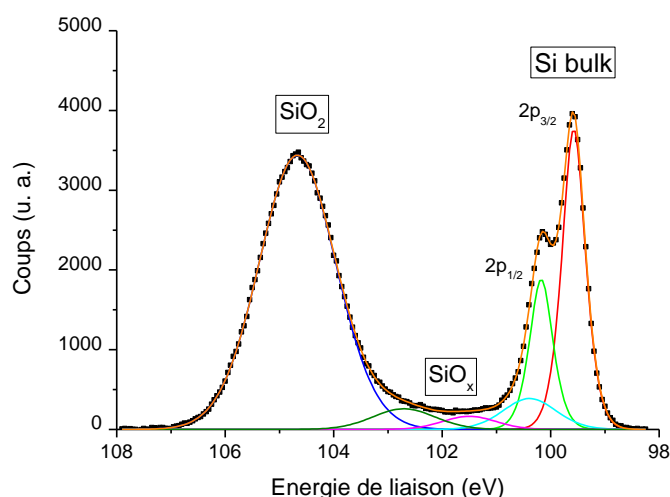


Figure II.5. Spectre XPS de l'orbitale 2p d'un substrat de Silicium après exposition à un plasma oxydant

L'autre phénomène à l'origine de la multitude de pics mesurés pour une espèce à une orbitale donnée est la modification de l'énergie de liaison due à l'environnement chimique de cette espèce. En effet, suivant les liaisons que fait l'atome avec ses proches voisins, un décalage de plusieurs eV peut être observé : c'est le déplacement chimique.

Le décalage en énergie d'une liaison dépend directement de l'électronégativité des deux espèces présentes. Si on mesure le spectre d'une orbitale de l'espèce A, le pic de référence correspond à la liaison A-A. Pour une liaison A-B avec une espèce B plus électronégative que A, l'énergie de liaison sera plus élevée. Si l'espèce A fait plusieurs liaisons avec l'espèce B, l'effet est cumulé et l'énergie de liaison est d'autant plus importante. Dans la Figure II.5, le décalage en énergie des différents pics SiO_x correspond à l'augmentation du nombre de liaisons entre le silicium et l'oxygène.

iii. La quantification

L'XPS est basé sur l'effet photoélectrique, ce qui implique que pour chaque élément chimique, l'aire des pics dépend de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale correspondante. A cela s'ajoute la fonction de transmission du spectromètre et la sensibilité du détecteur. Les rendements de photoémission ont été établis par Scofield en 1976 pour tous les pics XPS principaux excités par la raie K_{α} de l'aluminium [Scofield 1976]. L'aire d'un pic A_X d'un élément X est alors proportionnelle à sa concentration n_X contenue dans le volume sondé, multiplié par son coefficient de Scofield S_X tel que :

$$A_X = n_X \cdot S_X$$

Lors de l'analyse XPS, tous les paramètres ne sont pas connus, comme par exemple le flux de photons ou le libre parcours moyen d'un électron dans un matériau inconnu. On ne peut donc pas déterminer directement les concentrations absolues des espèces présentes à la surface de l'échantillon analysé. Il est cependant possible d'avoir les concentrations relatives de tous les éléments et ainsi de déterminer la composition totale en pourcentage atomique :

$$P_X = \frac{A_X/S_X}{\sum_i (A_i/S_i)}$$

La somme des concentrations relatives de toutes les espèces mesurées doit être égale à 100%. La précision de mesures XPS peut être de l'ordre de $\pm 5\%$ après étalonnage des coefficients de Scofield et de la fonction d'appareil du spectromètre par l'analyse d'échantillons témoins.

La profondeur analysée en XPS est estimée à $3\lambda \cdot \cos\theta$ avec λ le libre parcours moyen du photoélectron dans le matériau sondé et θ l'angle avec lequel l'électron quitte la surface de l'échantillon. Il a été montré que 95% des électrons collectés proviennent de cette profondeur sondée [Duc1998]. En faisant varier l'angle de collection des photoélectrons, ce qui correspond à mesurer le flux d'électrons en fonction de l'angle θ , il est possible d'établir un profil de concentration des espèces en fonction de la profondeur. Ce mode de fonctionnement est appelé XPS résolu en angle (AR-XPS pour *Angle Resolved XPS*).

iv. Le dispositif expérimental

L'outil d'analyse XPS utilisé dans cette thèse est un modèle Theta 300 fabriqué par la société Thermo Scientific™, présenté en Figure II.6. Il a été modifié pour être relié au bâti de gravure via une chambre de transfert sous vide conçue par Alliance Concept, ce qui permet des analyses quasi in-situ des substrats 300 mm gravés dans le réacteur AdvantEdge™ DPS. De cette façon, les échantillons ne sont pas exposés à l'air ambiant, évitant ainsi toute réaction chimique entre les couches de surface réactives et l'oxygène. Pour les échantillons gravés dans d'autres réacteurs plasmas, le temps d'exposition à l'air est contrôlé afin de limiter le niveau de contamination (carbonée) et de pouvoir comparer les analyses réalisées dans les mêmes conditions.

Le système est équipé d'une source X monochromatique haute résolution utilisant la raie K_{α} de l'aluminium à 1,486 keV. Pour cela, des électrons énergétiques bombardent une anode en aluminium, arrachant des électrons de cœur des atomes d'Al. En comblant les lacunes ainsi créées, des électrons des couches externes vont se désexciter en émettant des photons X. Le faisceau X est

ensuite filtré dans un monochromateur à sphère de Rowland. Lors d'une analyse, la taille du faisceau X détermine la surface et donc le volume sondé par XPS. Dans notre étude, la taille du faisceau X sur l'échantillon est de 400 μm de diamètre.



Figure II.6. Système d'analyse XPS Theta 300™

Le système est également équipé d'un détecteur capable de discriminer les photoélectrons X suivant leur angle de collection sur 96 canaux, correspondant à un des angles d'émission compris entre 23,75 et 76,25° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Or comme montré précédemment, l'angle d'émission est directement lié à la profondeur à laquelle le photoélectron est émis. De ce fait, les électrons mesurés avec un angle proche de 76° donneront une information correspondant à l'extrême surface de l'échantillon (1~2 nm) alors que pour des angles plus faibles, l'information provient d'une profondeur plus importante (jusqu'à 7~8 nm). Grâce au programme d'analyse des spectres (Avantage Data System), il est donc possible de reconstruire un profil de concentration des éléments en fonction de la profondeur analysée.

Pour cela, on utilise un algorithme génétique basé sur la méthode de l'entropie maximum [Livesey1994, Chang2000]. La profondeur sondée est alors supposée inférieure à ~9 nm [Seah2002], en prenant comme référence la profondeur d'atténuation des photoélectrons Si 2p dans du SiO_2 , estimée à 3,45 nm par la méthode TTP-2M [Tanuma1994, Cumpson1997]. Cependant, la densité de la couche de surface pouvant être modifiée après l'exposition au plasma, l'échelle de profondeur doit être interprétée de façon qualitative [Cumpson1995, Herrera2009].

Lors d'une analyse XPS, le niveau de signal et la résolution sont inversement proportionnels et dépendent des paramètres d'acquisition. Pour obtenir la résolution maximale du détecteur mesurée expérimentalement à 0,47 eV, il faut un temps d'acquisition très long pour compenser le niveau de signal très bas (plusieurs heures voire jours). Pour les analyses standards privilégiant un signal important, les spectres ont été enregistrés avec une énergie de passage des photoélectrons dans l'analyseur de 80 eV et un pas de 0,1 eV. Au contraire, les spectres résolus en angle nécessitant une résolution fine ont été mesurés avec une énergie de passage de 40 eV et un pas de 0,05 eV. Cela facilite la déconvolution des pics, ainsi que la reconstruction du profil de concentration en fonction de la profondeur.

Le système Theta 300™ est également équipé d'un canon à électrons, permettant de compenser les effets de charge dans les couches minces isolantes dus à l'extraction des

photoélectrons. De plus, un canon à ions de Gallium offre la possibilité d'éroder la surface de l'échantillon afin de retirer des contaminants de surface ou d'effectuer des études sur des profondeurs plus importantes (sur plusieurs centaines de nm). Ces deux canons ont été très peu utilisés dans le cadre de cette thèse.

II.2. Ellipsométrie spectroscopique

i. Le principe

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation de surface non destructive. Le principe de base est le changement de phase, de polarisation, et d'intensité d'un faisceau polarisé linéairement après réflexion sur la surface plane d'un échantillon. Le champ électromagnétique incident \vec{E}_i peut être séparé en deux composantes : le champ parallèle à la surface $\vec{E}_{p,i}$ et le champ perpendiculaire à la surface $\vec{E}_{s,i}$. La modification de ces deux composantes après réflexion sur l'échantillon peut être décrite par les coefficients de réflexion :

$$\vec{r}_p = \frac{\vec{E}_{p,r}}{\vec{E}_{p,i}} = |\vec{r}_p| \exp(i\delta_p) \quad \text{et} \quad \vec{r}_s = \frac{\vec{E}_{s,r}}{\vec{E}_{s,i}} = |\vec{r}_s| \exp(i\delta_s)$$

Le coefficient δ indique le changement absolu de phase introduit par la réflexion et le module $|\vec{r}|$ correspond à l'atténuation de l'amplitude. Le changement de polarisation peut être caractérisé par la réflectance complexe :

$$\rho = \frac{\vec{r}_p}{\vec{r}_s} = \left| \frac{\vec{r}_p}{\vec{r}_s} \right| \exp(i(\delta_p - \delta_s)) = \tan(\Psi) \exp(i\Delta)$$

Avec $\Delta = \delta_p - \delta_s$ la différence relative de phase entre les deux composantes parallèle et perpendiculaire après réflexion. Les angles Ψ et Δ présentés en Figure II.7, caractéristiques de la surface étudiée, sont appelés paramètres ellipsométriques. La mesure des modifications relatives des champs électromagnétiques et non des valeurs absolues rend la mesure indépendante des fluctuations éventuelles de la source, ce qui fait de l'ellipsométrie une méthode robuste, précise et reproductible. La mesure de Ψ et Δ peut alors être utilisée pour déterminer des épaisseurs allant de quelques angströms à plusieurs microns. Elle permet également d'établir l'indice de réfraction $n = n_r + ik$ d'un matériau d'épaisseur connue.

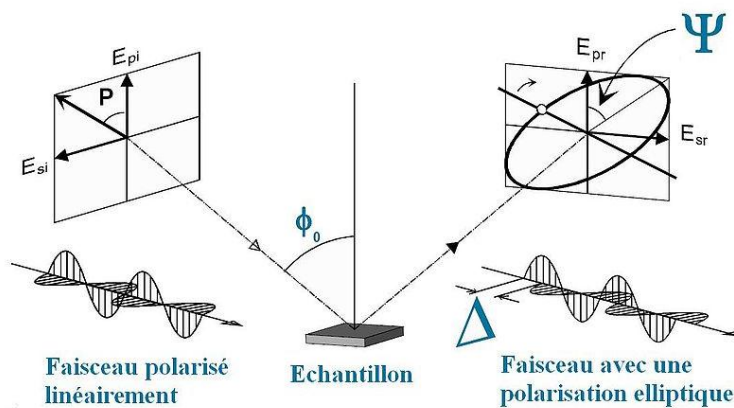


Figure II.7. Principe de l'ellipsométrie, et paramètres Ψ et Δ

ii. L'ellipsométrie spectroscopique

Dans l'industrie microélectronique, il est souvent nécessaire de mesurer des épaisseurs dans des empilements complexes de plusieurs couches minces. Pour cela, on utilise l'ellipsométrie spectroscopique. En ajoutant un monochromateur au détecteur, il est possible de mesurer Ψ et Δ sur une vaste gamme de longueurs d'onde. Les spectres obtenus seront ensuite modélisés (ou « fittés ») par un empilement dont les matériaux présentent des fonctions de dispersion connues (n et k en fonction de λ).

Une technique plus sophistiquée consiste à ajouter un module biréfringent (optique non-isotrope) avant le détecteur afin d'introduire un déphasage sinusoïdal entre les deux composantes $\vec{E}_{p,r}$ et $\vec{E}_{s,r}$ du champ électromagnétique. Ce module est composé d'un matériau devenant biréfringent sous une contrainte mécanique, par exemple un cristal de quartz SiO_2 ou de calcite CaCO_3 . Des transducteurs piézoélectriques lui impriment une fréquence de modulation de 50kHz, induisant une modification périodique de l'indice du matériau suivant les deux axes optiques. Le détecteur pourra alors être synchronisé pour amplifier le signal modulé des deux paramètres ellipsométriques Ψ et Δ .

iii. Les équipements utilisés dans le cadre de la thèse

Dans cette étude, des ellipsomètres de plusieurs types ont été utilisés. Le premier est un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL fabriqué par HORIBA Jobin Yvon, équipé sur une autre chambre de gravure du bâti Applied Materials présenté précédemment, permettant ainsi des mesures d'épaisseur quasi in-situ. La source de lumière est constituée d'une lampe au Xénon de 75 W. Le polariseur et l'analyseur sont tous deux composés d'un prisme de Glan qui offre une précision angulaire de $0,01^\circ$ et un coefficient d'atténuation de 10^{-5} . Le détecteur est un photomultiplicateur devant lequel est placé un monochromateur, offrant une gamme spectrale allant de 190 à 880 nm. Des fibres optiques prévues pour le domaine UV sont également utilisées pour atteindre cette gamme. Les spectres mesurés sont ensuite simulés dans le logiciel DeltaPsi2® qui permet la création d'empilements de couches minces complexes, ainsi que la simulation de fonction de dispersion pour des matériaux aux propriétés inconnues après exposition au plasma.

Le deuxième ellipsomètre utilisé dans cette thèse est un S300-Ultra™ fabriqué par Rudolph Technologies. La source est composée de quatre lasers de longueur d'onde 458, 633, 780 et 905 nm utilisés simultanément. Sur l'échantillon, le faisceau est focalisé sur une tache de 10 μm de diamètre, ce qui permet de mesurer des épaisseurs de couches minces sur des plaques comportant des puces dans des « boîtes » prévues à cet effet. De plus, le porte-substrat robotisé permet de mesurer rapidement des épaisseurs en plusieurs endroits, donnant ainsi l'uniformité de ces épaisseurs sur la plaque 300 mm.

Enfin, les mesures réalisées sur la ligne de fabrication à STMicroelectronics ont été effectuées sur un ellipsomètre à multiples longueurs d'onde SpectraFx 200™ de l'équipementier KLA-Tencor. Pour un procédé de gravure d'une couche mince, la vitesse de gravure est obtenue en calculant la différence d'épaisseur avant et après gravure, le tout divisé par le temps du procédé de gravure.

II.3. Microscopie électronique : STEM & TEM

Lors de l'élaboration d'un procédé de gravure, il est essentiel de mesurer les dimensions du profil obtenu après gravure. Or pour des dimensions critiques précises au nanomètre près, seule la microscopie électronique en transmission est capable de donner des images avec une résolution suffisante ($\leq 1\text{nm}$).

Le STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) est une technique de microscopie à balayage dont le principe est identique au MEB, mais où l'on capte les électrons ayant interagit avec la matière en traversant l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire de réaliser dans un premier temps une lame mince dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 nm. Celle-ci est extraite de l'échantillon puis amincie à l'aide un faisceau d'ion focalisé, aussi appelé FIB (*Focused Ion Beam*).

L'équipement utilisé dans cette thèse pour réaliser les lames minces et les images STEM est une plateforme FIB-STEM Helios NanoLab™ fabriquée par la société FEI. Les images STEM offrent un bon contraste chimique mais ne permettent pas d'observer l'état cristallin du Silicium, ce qui peut être une information importante de l'état du substrat après gravure des espaces.

Pour cela, il faut utiliser une autre technique de microscopie électronique en transmission, le TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Le principe est alors différent : le faisceau d'électrons n'est plus focalisé et balayé sur l'échantillon, il est étendu et normal à la surface comme montré sur la [Figure II.8](#). Des lentilles magnétiques permettent ensuite de focaliser dans le plan image les électrons transmis ou diffractés dans l'échantillon. Il est également possible d'observer directement l'image de diffraction dans le plan de Fourier, et d'y sélectionner certaines taches de diffraction à l'aide d'un diaphragme.

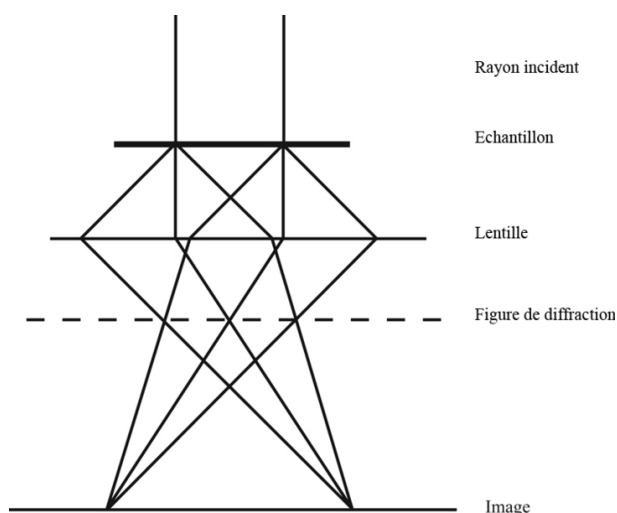


Figure II.8. Principe du TEM

Lorsque l'on utilise uniquement la tache centrale correspondant aux électrons transmis sans diffraction, on parle de champ clair. Le contraste dépend alors du numéro atomique des constituants de l'échantillon. En effet, les électrons traversant l'échantillon peuvent subir des chocs élastiques et être déviés avec de grands angles, ils ne sont alors pas détectés. La probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique des constituants de l'échantillon, les éléments lourds apparaissent donc plus sombres et les éléments légers plus clairs. Au contraire, en sélectionnant une

tache de diffraction, il sera possible d'observer des défauts cristallins puisqu'ils distordent localement la maille du cristal et donc modifient l'angle de diffraction. On parlera alors de champ sombre.

Enfin, il est possible d'améliorer encore la résolution des images TEM en faisant interférer un faisceau transmis et un faisceau diffracté : il s'agit alors de HRTEM (*High Resolution TEM*). Les contrastes sur l'image obtenue sont directement corrélés au potentiel projeté de l'échantillon. Cela permet d'obtenir des informations sur l'organisation cristalline ainsi que sur les défauts qui s'y trouvent. Pour les images haute-résolution réalisées dans cette thèse, nous avons utilisé un équipement TEM du modèle Tecnai Osiris™ du fabricant FEI.

II.4. Sonde de flux d'ions

Pour mieux comprendre les modifications induites dans le plasma lors de sa modulation en impulsions courtes (1 kHz), nous avons utilisé une technique de mesure du courant au niveau de la paroi permettant d'isoler le courant dû aux ions. On obtient ainsi une mesure du flux d'ions équivalente au flux d'ions bombardant le substrat pendant un procédé de gravure.

Pour cela, on utilise la technique de sonde de flux ionique à couplage capacitif développée par *Braithwaite et al.* [Braithwaite 1996]. Cette sonde a des avantages notables par rapport aux sondes de Langmuir, tels qu'une sensibilité moindre au dépôt d'une couche isolante pendant la mesure. Le dispositif expérimental est schématisé en Figure II.7.

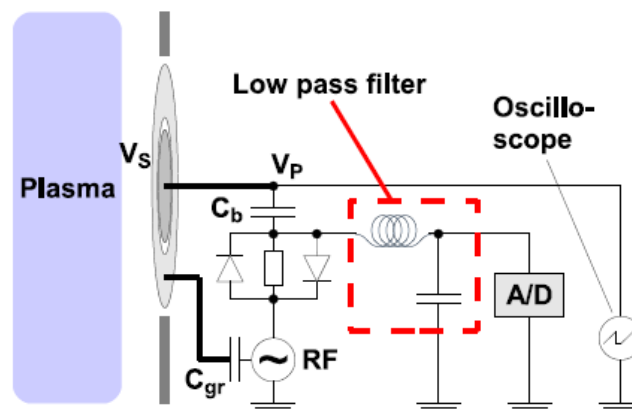


Figure II.9. Schéma du dispositif expérimental de mesure du flux d'ions

La sonde est constituée d'un disque en aluminium de 1 cm² polarisée négativement par un générateur RF (10 MHz) à travers une capacité de blocage (voir Figure II.9). Exactement comme un substrat polarisé par un générateur de polarisation avec capacité de blocage, la sonde va s'autopolariser de manière à équilibrer le flux d'ions et d'électrons perdus à sa surface. Un anneau de garde (*guard ring*) est également polarisé afin d'éviter la courbure de la gaine du plasma par la sonde. Afin de mesurer uniquement le flux d'ions, on choisit la puissance RF et la valeur de la capacité de blocage de manière à obtenir une tension d'autopolarisation d'environ -60 V. En effet, ce potentiel est suffisamment négatif pour repousser les électrons du plasma. La puissance RF de polarisation de la sonde est ensuite coupée, ce qui entraîne la décharge de la capacité grâce au flux d'ions positifs qui peut être mesuré de différentes manières.

On peut mesurer la décharge de la capacité $\frac{dV}{dt} = \frac{I}{C}$ qui est linéaire avec le courant ionique I . Cette mesure directe du flux d'ions nécessite la connaissance précise de la valeur de la capacité C . Or celle-ci peut être modifiée par un dépôt isolant à la surface de la sonde généré par le plasma pendant la mesure, par exemple dans les plasmas fluorocarbonés (CH_xF_y). La valeur du potentiel V_b mesurée aux bornes de la capacité de blocage est alors faussée par la capacité supplémentaire C_d due au dépôt isolant :

$$V_b = \frac{C_d}{C_d + C_b} V_s$$

Avec C_b la capacité de blocage et V_s le potentiel à la surface de la sonde [Braithwaite2003, Braithwaite2009, Darnon2014]. Dans notre dispositif expérimental, la tension aux bornes de la capacité de blocage est mesurée par un oscilloscope du modèle WaveRunner fabriqué par LeCroy.

La seconde méthode de mesure du flux d'ions consiste à mesurer directement le courant à travers une résistance de $100 \, \Omega$ placée en série avec la capacité de blocage [Booth2000]. Deux diodes « tête-bêche » sont placées en parallèle à cette résistance. Lorsque le générateur de polarisation RF est allumé, les diodes laissent passer le courant pour charger la capacité de blocage. Au contraire, lorsque la puissance RF est coupée, la tension aux bornes des diodes est inférieure à leur seuil et la totalité du courant passe dans la résistance. Ce courant est ensuite mesuré à l'aide d'un convertisseur analogique/digital (A/D) de National Instruments qui échantillonne la tension aux bornes de la résistance (16 bits, M.s^{-1}). Un filtre passe-bas placé avant le convertisseur A/D permet d'isoler celui-ci de la puissance RF.

La mesure est synchronisée aux pulses de la polarisation RF de manière à enregistrer la décharge de la capacité pendant la période OFF de chacun des pulses. Un programme LabVIEW permet ensuite d'accumuler et de moyennner le signal sur un nombre de pulses important (typiquement 500~1000). C'est cette méthode qui sera utilisée dans le cadre de la thèse.

Pour les mesures de flux d'ions dans des plasmas pulsés, cette méthode peut également être utilisée avec quelques adaptations. En effet, la capacité de blocage doit être suffisamment chargée pour repousser efficacement les électrons du plasma pendant quelques pulses du plasma. De plus, pendant le temps OFF de la polarisation de la sonde, plusieurs pulses plasma sont nécessaires pour décharger la capacité de blocage. Pour remplir ces conditions, la fréquence des pulses de polarisation doit être plus faible que la fréquence de la modulation du plasma. On utilise donc un diviseur de fréquence synchronisé sur le générateur pulsé source du plasma. Typiquement, pour analyser un plasma pulsé à 1 kHz, la sonde est polarisée par des pulses RF modulés à environ 50 Hz.

Le convertisseur A/D, lui aussi synchronisé à l'aide du diviseur de fréquence, enregistre le courant de décharge de la capacité de blocage pendant le temps OFF des pulses de polarisation. On mesure ainsi les variations temporelles du flux d'ions pendant plusieurs pulses plasma.

Bibliographie du chapitre II

- [Banna2009] S. Banna, A. Agarwal, K. Tokashiki, H. Cho, S. Rauf, V. Todorow, K. Ramaswamy, K. Collins, P. Stout, J-Y Lee, J. Yoon, K. Shin, S-J Choi, H-S Cho, H-J Kim, C. Lee, and D. Lymberopoulos, "Inductively Coupled Pulsed Plasmas in the Presence of Synchronous Pulsed Substrate Bias for Robust, Reliable, and Fine Conductor Etching", *IEEE T. Plasma. Sci.* 37, 1730 (2009)
- [Banna2012] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon, and O. Joubert, "Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes", *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, 040801 (2012)
- [Pelissier2008] B. Pelissier, A. Beaurain, J.P. Barnes, R. Gassilloud, F. Martin, and O. Joubert, "Parallel angle resolved XPS investigations on 12 in. wafers for the study of W and WSix oxidation in air ", *Micro. Eng.* 85, 1882 (2008)
- [Petit-Etienne2010] C. Petit-Etienne, M. Darnon, L. Vallier, E. Pargon, G. Cunge, F. Boulard, O. Joubert, S. Banna, and T. Lill, "Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing ", *J. Vac. Sci. Technol. B* 28, 926 (2010)
- [Hartmann2013] J. M. Hartmann, V. Benevent, J. P. Barnes, M. Veillerot, D. Lafond, J. F. Damlencourt, S. Morvan, B. Prévitali, F. Andrieu, N. Loubet, and D. Dutarte, "Mushroom-free selective epitaxial growth of Si, SiGe and SiGe:B raised sources and drains", *Solid State Electron.* 83, 10 (2013)
- [Briggs1983] D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons (1983)
- [Chang2000] J. P. Chang, M. L. Green, V. M. Donnelly, R. L. Opila, J. Eng, J. Sapjeta, P. J. Silverman, B. Weir, H. C. Lu, T. Gustafsson, and T. Garfunkel, "Profiling nitrogen in ultrathin silicon oxynitrides with angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Appl. Phys.* 87, 4449 (2000)
- [Cumpson1995] P. J. Cumpson, "Angle-resolved XPS and AES: Depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 73, 25 (1995)
- [Cumpson1997] P. J. Cumpson and M. P. Seah, "Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments", *Surf. Interface Anal.* 25, 430 (1997)
- [Duc1998] T. M. Duc, "Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation", *Techniques de l'ingénieur*, 2626 (1998)
- [Herrera2009] A. Herrera-Gomez, J. T. Grant, P. J. Cumpson, M. Jenko, F. S. Aguirre-Tostado, C. R. Brundle, T. Conard, G. Conti, C. S. Fadley, J. Fulghum, K. Kobayashi, L. Kövér, H. Nohira, R. L. Opila, S. Oswald, R. W. Paynter, R. M. Wallace, W. S. M. Werner, and J. Wolstenholme, "Angle-Resolved XPS: the current status and future prospects for angle-resolved XPS of nano and subnano films", *Surf. Interface Anal.* 41, 840 (2009)

- [Livesey1994] A. K. Livesey and G. C. Smith, "The determination of depth profiles from angle-dependent XPS using maximum entropy data analysis", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 67, 439 (1994)
- [Scofield1976] J.H. Scofield "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV", *J. Electron Spectrosc.* 8, 129, (1976)
- [Seah2002] M. P. Seah and S. J. Spencer, "Ultrathin SiO₂ on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness", *Surf. Interface Anal.* 33, 640 (2002)
- [Tanuma1994] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range", *Surf. Interface Anal.* 21, 165 (1994)
- [Booth2000] J. P. Booth, N. St. J. Braithwaite, A. Goodyear, P. Barroy, "Measurements of characteristic transients of planar electrostatic probes in cold plasmas", *Rev. Sci. Instrum.* 71, 2722 (2000)
- [Braithwaite1996] N. St J. Braithwaite, J. P. Booth, G. Cunge, "A novel electrostatic probe method for ion flux measurements", *Plasma Sources Sci. Technol.* 5, 677 (1996)
- [Braithwaite2003] N. St J. Braithwaite, T. E. Sheridan, R. W. Boswell, "Transient RF self-bias in electropositive and electronegative plasmas", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 2837 (2003)
- [Braithwaite2009] N. St J. Braithwaite, G. C. B. Clarke and J. W. Bradley, "Electrical Probes for Monitoring Electron Density, Ion Flux and Film Properties in Deposition Plasmas", *Soc. Of Vac. Coaters, Technical Conference* (2009)
- [Darnon2014] M. Darnon, G. Cunge, N. St J. Braithwaite, "Time-resolved ion flux, electron temperature and plasma density measurements in pulsed Ar plasma using a capacitively coupled planar probe", *Plasma Sources Sci. Technol.* 23, 025002 (2014)

Chapitre III : Caractérisation des procédés industriels de gravure des espaceurs

Ce chapitre est consacré à l'étude des procédés industriels de gravure des espaceurs de nitrure utilisés à STMicroelectronics et au CEA-Leti, pour le nœud technologique 28 nm sur substrat classique « bulk » et substrat FDSOI. Pour les deux types de substrat, une sélectivité de gravure élevée par rapport au silicium est nécessaire pour limiter sa consommation dans les zones sources/drains.

De plus, dans le cas des transistors sur substrat FDSOI, la gravure des espaceurs est suivie d'une étape de croissance de silicium par épitaxie. Celle-ci requiert au préalable une surface de silicium ne présentant ni défaut de cristallinité, ni contaminants de surface. L'étude menée dans ce chapitre porte donc sur la caractérisation fine de la composition de surface pendant et après la gravure des espaceurs de Si_3N_4 .

I. Mécanisme d'arrêt sur Silicium

Afin d'identifier la cause de la consommation du silicium (Silicon recess) lors de l'atterrissage de la gravure du nitrure sur le silicium, différents procédés de gravure utilisés à STMicroelectronics et au CEA-Leti ont été étudiés.

I.1. Procédés de l'état de l'art

Lors de la fabrication des transistors pour le nœud technologique 28 nm à STMicroelectronics, deux types de procédés sont employés pour la gravure des espaceurs de nitrure. Les deux approches différentes dépendent du type de substrat utilisé : substrat de silicium classique dit « bulk » ou substrat FDSOI.

Le premier procédé de gravure correspondant au substrat « bulk », et donc logiquement appelé procédé Bulk, est le plus simple puisqu'il s'effectue en une seule étape. La phase gazeuse est composée du mélange suivant : CH_3F 200 sccm / O_2 125 sccm / He 100 sccm. Le plasma est opéré à 40 mTorr, avec une puissance source de 400 W_s (Watt source) et une puissance de polarisation de 100 W_b (Watt bias). Le procédé de gravure du Leti est similaire mais le CH_3F est remplacé par du CH_2F_2 , les débits de gaz sont divisés par deux et la puissance de polarisation appliquée au substrat est plus élevée : CH_2F_2 95 / O_2 63 / He 50 sccm, 40 mTorr, 400 W_s , 165 W_b .

Quant au procédé de gravure des espaceurs sur substrat FDSOI, il est composé de deux étapes dans le but de diminuer la consommation de silicium. En effet, la première étape appelée couramment Main Etch (FDSOI ME) est optimisée pour graver la plus grande partie de la couche mince de nitrure sans aller jusqu'au substrat de silicium. Le plasma est composé de CHF_3 30 sccm / He 110 sccm, opéré à une pression de 5 mTorr et des puissances source et bias de 300 W_s et 35 W_b . La deuxième étape appelée Over Etch (FDSOI OE) est alors ajoutée pour graver les ~2 nm de nitrure restant et ainsi atterrir sur la couche de silicium de façon plus sélective. Pour cela, on utilise un plasma de CH_3F 200 sccm / O_2 200 sccm / He 100 sccm, opéré à 90 mTorr avec des puissances de 400 W_s et 8 W_b .

D'après nos connaissances en physique des plasmas, il est logique d'atterrir sur la couche de silicium avec un plasma à plus haute pression et à faible puissance de polarisation pour réduire l'énergie des ions, et ainsi limiter les dommages causés au substrat par le bombardement ionique (voir Chapitre I).

La Figure III.1 présente les principaux défauts observés par TEM après la gravure des espaceurs de nitrure. A gauche (Fig. III.1.a), il s'agit de transistors pMOS dont les espaceurs ont été gravés par le procédé Bulk. Les transistors pMOS ont la particularité de se trouver sur une couche mince de SiGe qui permet d'améliorer la mobilité des porteurs de charges (trous) [Lee2005]. Or le SiGe, qui est gravé plus vite que le Si dans les plasmas fluorocarbonés [Oehrlein1991], a été complètement gravé, mettant en évidence la consommation excessive du substrat par le procédé Bulk.

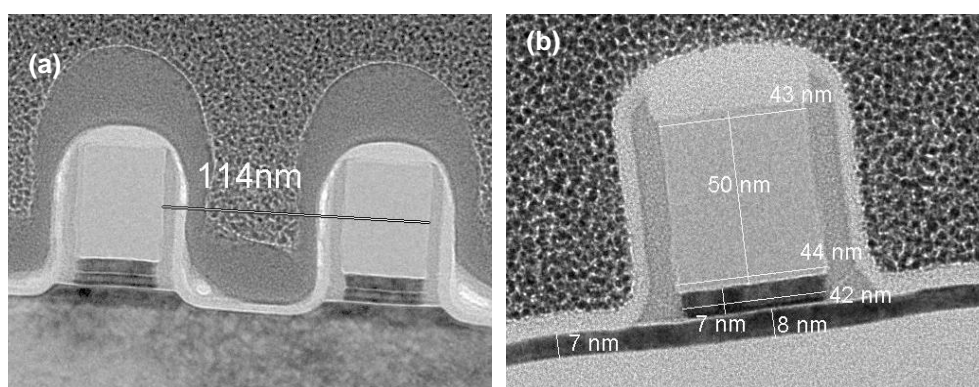


Figure III.1. Coupes TEM après gravure des espaceurs par le procédé (a) Bulk et (b) FDSOI ME.

A l'inverse, la Figure III.1.b montre le profil d'un espaceur gravé avec la première étape du procédé FDSOI, la recette FDSOI ME, optimisée dans ce cas pour atterrir sur le substrat de silicium par détection de fin d'attaque (*endpoint*). On remarque que la consommation de silicium a été réduite à moins d'un nanomètre, mais que l'espaceur présente un pied excessivement large qui n'est pas souhaitable pour la détermination de la longueur effective du canal sous la grille [Gottscho2008, Lee2010].

Ces deux cas extrêmes illustrent bien la difficulté de la gravure des espaceurs : la compétition entre l'obtention d'un profil droit (pied) et l'absence de consommation du substrat de silicium. Lorsque l'on veut limiter la formation du pied, il est nécessaire d'employer une forte puissance de polarisation et une faible pression pour graver la couche mince de Si_3N_4 avec des ions énergétiques. Or ce faisant, la consommation de silicium devient importante. A l'inverse, en limitant la consommation de silicium, la largeur du pied augmente ce qui dégrade les propriétés électrique du transistor.

Enfin, le dernier procédé de gravure des espaceurs de nitrure étudié dans cette thèse est une recette en une seule étape développée par la société Applied Materials, que l'on nommera procédé AMAT. Celle-ci a uniquement été testée au sein du LTM dans le réacteur de gravure AdvantEdge™ DPS. Les gaz utilisés sont CH_3F 100 / O_2 70 / He 85 sccm, et le plasma est opéré à 500 W_s , 75 W_b , à une pression de 20 mTorr.

Le moyen habituellement utilisé pour déterminer le meilleur compromis entre gravure du nitrure et consommation du silicium est la mesure de la sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$.

Procédé	Vitesse de gravure du Si_3N_4 [Å/min]	Vitesse de gravure du Si [Å/min]	Sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$
Leti	789	126	6,3
FDSOI ME	252	47	5,4
FDSOI OE	45	3,5	12,8
AMAT	318	25	12,7

Tableau III.1. Vitesses de gravure du Si_3N_4 et du Si mesurées par ellipsométrie et sélectivité pour les différents procédés de gravure espaceurs

Le [Tableau III.1](#) montre pour différents procédés plasmas les vitesses de gravure du Si_3N_4 et du Si mesurées par ellipsométrie, et la sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ qui n'est autre que le rapport des vitesses de gravure des deux matériaux. On peut tout d'abord remarquer les différences notables de vitesses de gravure entre d'une part le procédé Leti, qui exploite une puissance de polarisation de 165 W_b , d'autre part les procédés FDSOI ME et AMAT opérés à 5 mTorr / 35 W_b et 20 mTorr / 75 W_b respectivement, et enfin le procédé FDSOI OE qui lui est exécuté à 90 mTorr / 8 W_b . L'énergie des ions étant directement corrélée à la puissance de polarisation et à la pression dans les réacteurs plasmas de type ICP, ces résultats indiquent une corrélation forte entre les vitesses de gravure et l'énergie des ions des différents procédés.

Si l'on s'intéresse aux sélectivités, on peut également remarquer deux domaines distincts :

- Les procédés FDSOI ME et Leti qui montrent une sélectivité de l'ordre de 6.
- Les procédés FDSOI OE et AMAT qui présentent une sélectivité de l'ordre de 13.

Au vu de ces résultats, le raisonnement classique pour déterminer la qualité d'un procédé met en avant les deux derniers puisqu'ils présentent la sélectivité la plus importante (> 10). Cependant pour la gravure des espaceurs sur substrat FDSOI, le seul paramètre sélectivité n'est pas suffisant pour apprécier la qualité du procédé. En effet, une consommation de quelques nanomètres de silicium entraîne déjà de graves problèmes dans la suite de la filière de fabrication des transistors.

Afin d'identifier les mécanismes à l'origine de la consommation du silicium lors de la gravure du nitrure par les différents procédés, une analyse de la surface par XPS a été réalisée après exposition du silicium aux différents plasmas de gravure. La [Figure III.2](#) montre la composition de surface du silicium mesurée par XPS après exposition aux quatre procédés de gravure exposés précédemment. La première information importante que l'on retrouve pour les quatre procédés est le faible pourcentage de liaisons Si-Si, correspondant au substrat, après exposition au plasma de gravure. Cela signifie que dans tous les cas, le silicium est recouvert d'une couche de passivation. Pour les procédés Leti, FDSOI OE et AMAT, tous trois à base d'un mélange de gaz fluorocarboné CH_xF_y et d'oxygène, on mesure un pourcentage important d'oxygène, de fluor, et de liaisons Si-OF en surface du substrat et seulement quelques pourcents de carbone. Cela indique que la surface du silicium est oxydée lors de l'atterrissage de la gravure sur le silicium, et non pas recouverte d'un « polymère ».

A l'inverse, le procédé FDSOI ME génère un dépôt carboné de type CF_x riche en fluor. En effet, cette chimie de gravure utilise un mélange CHF_3 / He et ne contient donc pas d'oxygène. De

plus, il est bien établi que les plasmas de CHF_3 génèrent des dépôts riches en fluor [Rueger1997, Rueger1999]. Cela explique également le profil des espaceurs obtenus après gravure par le procédé FDSOI ME, présenté en Figure III.1.b, car plus un procédé est polymérisant, plus le pied est important à cause du dépôt sur le flanc des espaceurs.

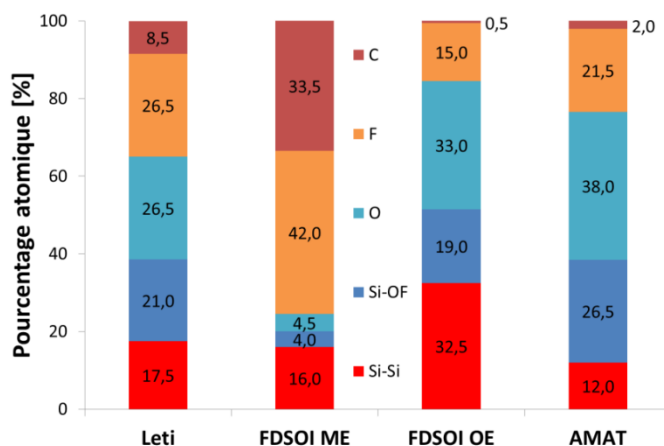


Figure III.2. Composition atomique mesurée par XPS sur silicium après exposition à différents procédés de gravure des espaceurs

La Figure III.3 montre la composition de surface analysée par XPS après gravure partielle de la couche mince de nitrure pour les quatre procédés évoqués précédemment. La couche mince de Si_3N_4 est représentée par les composantes Si-N et N (en vert). On retrouve la couche carbonée CF_x riche en fluor générée par le procédé FDSOI ME à la surface du nitrure, représentée par un fort pourcentage de carbone et de fluor. De même, on observe une oxydation de la surface pour les procédés FDSOI OE et AMAT, mais avec des pourcentages de Si-OF, O et F inférieurs aux valeurs mesurées sur silicium. En effet, la couche mince de nitrure est gravée pendant le procédé contrairement au silicium où la gravure est arrêtée par la couche de passivation. Donc la couche présente à la surface du Si_3N_4 est en réalité une couche réactive où se produisent les mécanismes de gravure du nitrure (cf Chapitre I).

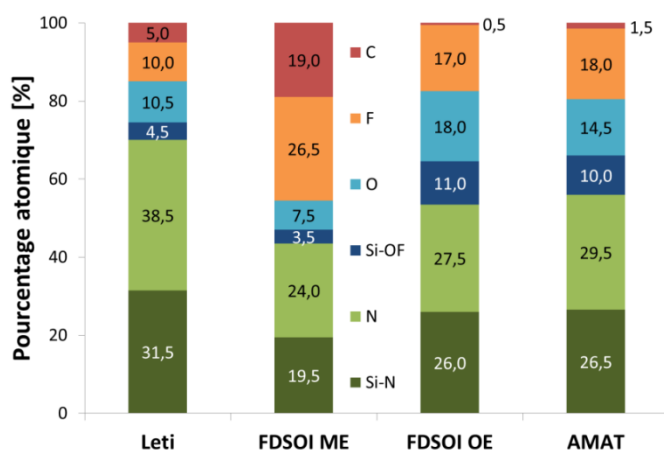


Figure II.3. Composition atomique mesurée par XPS sur Si_3N_4 après exposition à différents procédés de gravure des espaceurs

La surface de nitrure exposée au procédé Leti présente à la fois une légère oxydation mais aussi un pourcentage de carbone (5%) plus important que les procédés FDSOI OE et AMAT (0,5% et 1,5% respectivement). Cela peut être expliqué en partie par la différence de gaz fluorocarboné utilisé dans le procédé Leti, le CH_2F_2 , alors que les deux autres recettes de gravure contiennent du CH_3F , ainsi que par l'implantation d'espèces CF_x comme démontré dans la [partie II](#).

Bien que l'on ait inclus le procédé FDSOI ME à l'étude de la composition de surface du silicium après gravure, celui-ci n'est pas prévu pour atterrir sur le substrat de silicium lors de la gravure de la couche mince de Si_3N_4 . A l'inverse les procédés Leti, FDSOI OE et AMAT ont été conçus pour atterrir sur la surface de silicium en générant le minimum de consommation. La comparaison des mesures de sélectivités et de composition de surface après gravure nous montre que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'on crée à la surface du silicium une couche de passivation de type SiO_xF_y . C'est cette couche oxydée qui, après avoir été retirée en gravure humide par une solution HF, est à l'origine du « Silicon recess » observé après la gravure des espaceurs par les procédés à l'état de l'art utilisés actuellement dans l'industrie. [Blanc2013]

La [Figure III.4](#) présente les spectres XPS du pic $\text{Si } 2p_{3/2}$ après exposition du silicium au procédé FDSOI OE et au procédé AMAT, tous deux basés sur des chimies de type $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$. Ces spectres ont subi au préalable une élimination de la composante $2p_{1/2}$ sur tout le spectre afin de faciliter l'identification des pics ainsi que la déconvolution des pics secondaires générés par le déplacement chimique (voir [Chapitre II](#)).

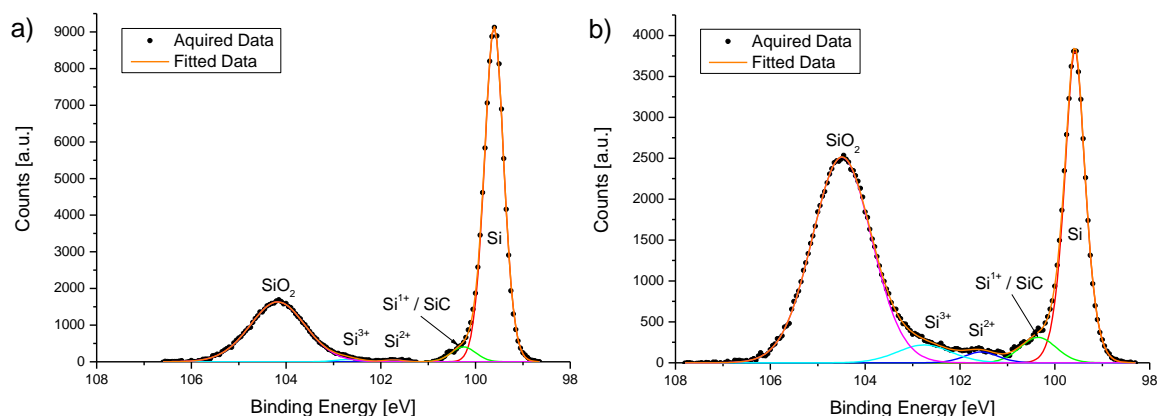


Figure III.4. Spectres XPS déconvolués du niveau de cœur $\text{Si}2p_{3/2}$ après exposition du silicium (a) au procédé FDSOI OE et (b) au procédé AMAT.

Ces spectres $\text{Si } 2p_{3/2}$ peuvent être déconvolués en plusieurs composantes : le pic Si correspondant au substrat, les pics Si^{n+} correspondant aux niveaux d'oxydation intermédiaires $n=1-3$, et enfin le pic SiO_2 (ou Si^{4+}). [Murakawa2010] Les composantes issues des niveaux d'oxydation Si^{n+} ($n=1-4$) présentent des déplacements chimiques qui sont respectivement de +0,8 eV, +2,0 eV, +3,1 eV et +4,9 eV par rapport à la composante Silicium dont l'énergie de liaison est de 99,6 eV. Ces énergies sont en accord avec la présence de liaisons Si-OF en raison de déplacements chimiques plus élevés que ceux mesurés dans du SiO_2 pour les composantes Si^{3+} (+2,6 eV) et Si^{4+} (+4,0 eV). [Murakawa2010] Les liaisons Si-C sont également présentes dans ces spectres, mais elles ont la même énergie de liaison que le niveau d'oxydation Si^{1+} ce qui empêche de les distinguer les unes des autres. [Hackley2009]

La surface de silicium exposée au procédé AMAT présente des pics d'oxyde $\text{Si}^{\text{n+}}$ dont l'aire est plus élevée que ceux mesurés à la surface du silicium exposé au procédé FDSOI OE. De plus, l'aire du pic Si-Si est plus faible dans le cas du procédé AMAT qu'avec le procédé FDSOI OE. De ce fait, le rapport de pourcentage Si-OF/Si-Si est plus important lorsque l'on utilise le procédé AMAT, ce qui confirme une épaisseur de silicium oxydée plus importante (voir Fig. III.2).

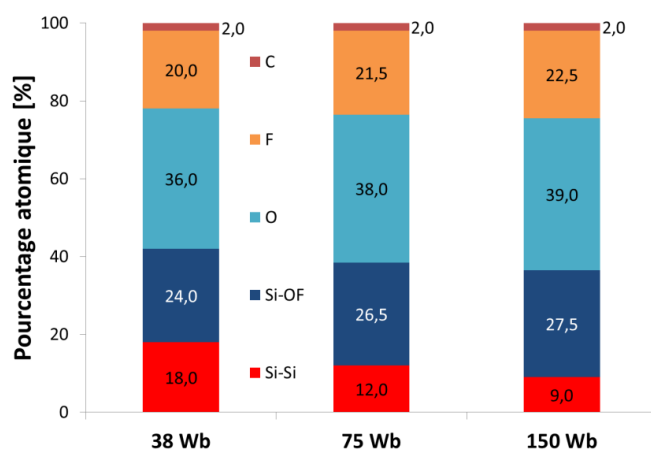


Figure III.5. Composition atomique mesurée par XPS sur des surfaces de silicium exposées au procédé AMAT opérées à différentes puissances de polarisation (W_b)

Le procédé AMAT est opéré avec une puissance de polarisation de 75 W_b (à 20 Torr), contrairement au procédé FDSOI OE qui lui s'effectue avec une puissance de polarisation de seulement 8 W_b (à 90 mTorr). De plus à 90 mTorr, l'hypothèse des gaines plasmas non-collisionnelles n'est plus valable, ce qui se traduit par de multiples collisions des ions dans la gaine, et donc des énergies d'ions plus faible. Cela confirme que la profondeur de silicium oxydée pendant le procédé de gravure espaceurs est fortement corrélée à l'énergie des ions. La Figure III.5 présente la mesure XPS de la composition atomique à la surface du substrat de silicium après exposition au procédé AMAT en faisant varier la puissance de polarisation. Les puissances de polarisation utilisées correspondent à la moitié (38 W_b) et au double (150 W_b) de la valeur de référence (75 W_b).

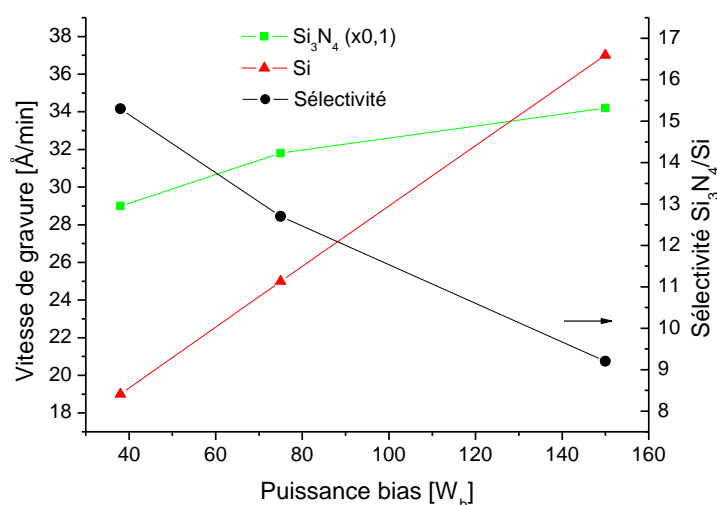


Figure III.6. Vitesse de gravure du Si₃N₄ et du Si et sélectivité du procédé AMAT en fonction de la puissance bias

Les pourcentages d'oxygène, de fluor et de Si-OF mesurés par XPS augmentent avec la puissance de polarisation, alors que le pourcentage de liaisons Si-Si correspondant au substrat de silicium diminue. Cela montre bien que le rapport Si-OF/Si-Si croît avec l'augmentation de la puissance de polarisation, ce qui démontre clairement que l'épaisseur de silicium oxydée augmente avec l'énergie des ions.

Enfin, la [Figure III.6](#) montre que la consommation de silicium croît linéairement avec la puissance de polarisation du procédé AMAT, alors que la vitesse de gravure du nitrure n'augmente que très peu entre 75 W_b et 150 W_b (de 32 à 34 nm/s). Il en résulte donc une diminution de la sélectivité de gravure entre les deux matériaux lorsque l'énergie des ions augmente.

I.2. Impact du rapport $[\text{CH}_x\text{F}_y]/[\text{O}_2]$

Les procédés à l'état de l'art utilisés dans l'industrie pour la gravure des espaceurs de nitrure offrent une bonne sélectivité grâce à la création d'une couche oxydée SiO_xF_y à la surface du silicium. C'est cependant cette couche qui, une fois retirée par gravure humide de type HF, est à l'origine du « Silicon recess » dans les zones sources/drains après la gravure des espaceurs.

Or dans les procédés mis en œuvre, la phase gazeuse contient à la fois de l'oxygène et un gaz fluorocarboné CH_xF_y . Dans le but d'aller plus loin dans la compréhension de l'interaction entre les plasmas $\text{CH}_x\text{F}_y/\text{O}_2$ et la surface du silicium, nous avons étudié l'impact de la chimie de gravure sur la passivation du silicium.

i. Impact du rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ dans le procédé Leti

Le rapport des débits de gaz $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ du procédé Leti est de 95 sccm / 63 sccm, c'est-à-dire un rapport 1,5. Pour mieux comprendre l'effet de ces deux gaz sur la passivation du silicium pendant la gravure des espaceurs, nous avons fait varier ce rapport puis mesuré la composition de surface du silicium par XPS après exposition au plasma (voir [Figure III.7](#)).

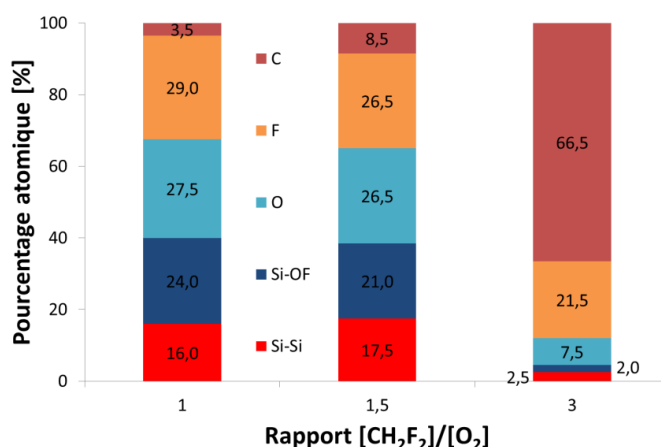


Figure III.7. Composition atomique mesurée par XPS après exposition du silicium au procédé Leti en fonction du rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$

La surface de silicium après exposition au procédé Leti de référence (rapport 1,5) montre à la fois la présence d'une couche oxydée de type SiO_xF_y , mais aussi un pourcentage non négligeable de carbone (8,5%). Lorsque le rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ est de 1, l'analyse de composition XPS révèle une

réduction du pourcentage de carbone à 3,5%, ainsi qu'une diminution du pourcentage de liaisons Si-Si accompagné de l'augmentation des composantes O, F et Si-OF. En d'autres termes, si l'on enrichit le mélange gazeux du procédé Leti en oxygène, le substrat de silicium est plus oxydé et le dépôt carboné qui se forme à la surface du silicium est moins important.

A l'inverse, lorsque le rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ est de 3 pour le procédé Leti, on observe une toute autre composition de surface dominée par le carbone et le fluor, indiquant la présence d'une couche CF_x à la surface du silicium. Étant donné que l'XPS sonde une profondeur de l'ordre de 8 nm, le pourcentage de carbone élevé mesuré pour un rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ de 3 révèle une couche carbonée de quelques nanomètres (~5 nm). Cela signifie que dans ces conditions plasmas, pour un rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ de 3, le mécanisme de passivation du silicium est assuré par la formation d'une couche carbonée de type CF_x à la surface du silicium.

La Figure III.8 présente la composition de surface après gravure partielle du nitrure par le procédé Leti avec différents rapports $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$. L'évolution est similaire à celle observée sur substrat de silicium, avec une surface du nitrure plus oxydée lorsque le mélange gazeux est enrichi en oxygène (rapport 1), et un pourcentage de carbone plus élevé pour un rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ de 3 que pour un rapport 1,5 (5% et 18,5% respectivement). Cependant, les composantes Si-N et N représentent dans tous les cas au moins 50% de la composition totale, indiquant une couche d'interaction plus fine que sur le silicium, permettant ainsi la gravure du nitrure même en présence d'un dépôt carboné ou d'une couche oxydée.

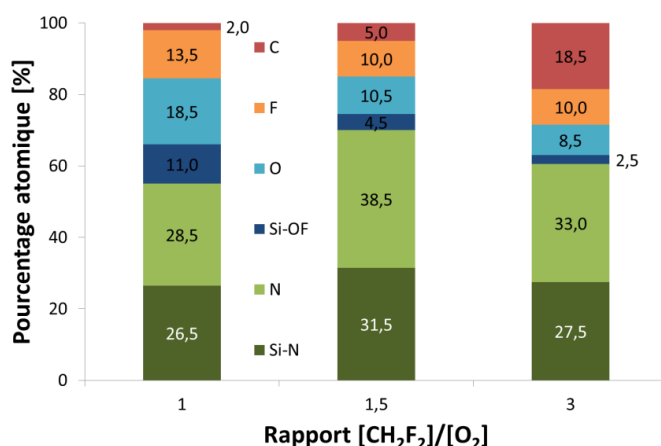


Figure III.8. Composition atomique mesurée par XPS après gravure partielle du Si_3N_4 par le procédé Leti en fonction du rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$

Si l'on s'intéresse aux vitesses de gravure du nitrure et du silicium présentées en Figure III.9, on peut remarquer une consommation maximale du silicium pour le rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ de 1,5 qui correspond au procédé de référence. De ce fait, ce procédé n'est pas optimisé pour la gravure des espaceurs de nitrure sur substrat FDSOI où la consommation de silicium doit être minimale. La sélectivité est légèrement meilleure pour un rapport $[\text{CH}_2\text{F}_2]/[\text{O}_2]$ de 1, où le silicium est plus oxydé et donc mieux protégé du plasma de gravure. La vitesse de gravure du nitrure est quant à elle réduite de 16% par rapport au procédé de référence.

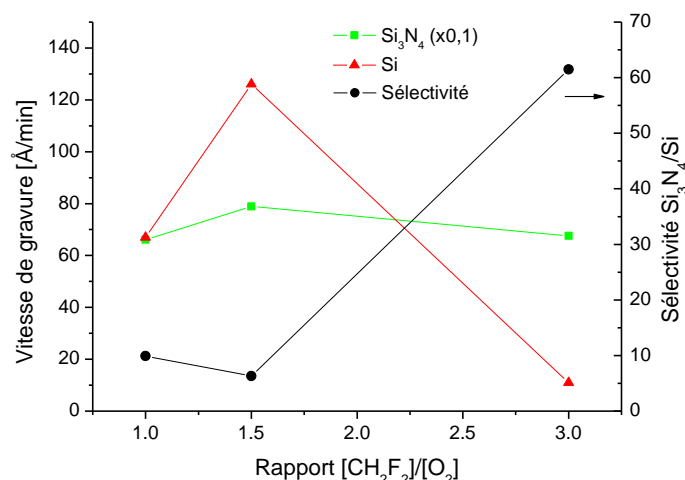


Figure III.9. Vitesse de gravure du Si₃N₄ et du Si mesurée par ellipsométrie et sélectivité du procédé Leti en fonction du rapport [CH₂F₂]/[O₂]

La consommation de silicium minimale est mesurée pour le mélange gazeux le plus riche en CH₂F₂, correspondant à un rapport [CH₂F₂]/[O₂] de 3. Dans ces conditions plasmas, la passivation du silicium est obtenue par le dépôt d'une couche carbonée de type CF_x, et le « Silicon recess » mesuré est d'environ 1 nm. De plus, la vitesse de gravure du nitrure n'est que peu ralentie par le dépôt carboné, passant de 79 nm/min pour le procédé de référence à 68 nm/min soit une diminution de 14% seulement. On obtient dans ces conditions une sélectivité d'environ 61 qui semble extrêmement bonne comparée à la sélectivité de 6 obtenue avec le procédé de référence.

Cependant, cette mesure de sélectivité ne suffit pas à qualifier un procédé plasma pour la gravure des espaceurs nitrure sur un substrat de type FDSOI. En effet, le silicium n'est pas gravé continuellement par le plasma au même titre que la couche mince de nitrure, mais il est passivé et la gravure est alors stoppée.

ii. Impact du rapport [CH₃F]/[O₂] dans le procédé AMAT

Contrairement au procédé Leti qui utilise le gaz fluorocarboné CH₂F₂, le procédé AMAT est basé sur le mélange de gaz CH₃F 100 sccm / O₂ 70 sccm / He 85 sccm, soit un rapport [CH₃F]/[O₂] de référence de 1.43 et un débit de gaz total de 255 sccm conservé constant tout au long de l'étude. Ce procédé étant opéré dans le réacteur AdvantEdge™ du LTM, nous sommes en mesure de réaliser une étude plus détaillée de la gravure du nitrure et de la consommation de silicium, grâce à l'ellipsomètre et à l'XPS quasi in-situ.

La Figure III.10 présente la vitesse de gravure du nitrure par le procédé AMAT en fonction du rapport [CH₃F]/[O₂] ainsi que la composition de surface après gravure partielle de la couche mince de nitrure. Dans un premier temps, la vitesse de gravure du nitrure augmente linéairement avec l'augmentation du rapport [CH₃F]/[O₂], jusqu'à une valeur maximale obtenue pour un rapport 1,75. Ceci peut être expliqué en partie par l'apport progressif de fluor qui est l'espèce réactive majeure à l'origine de la gravure du nitrure. De plus, pour de faibles rapports [CH₃F]/[O₂], la surface du nitrure est oxydée par le plasma ce qui ralentit la gravure (voir Fig. III.10.b). Donc dans ce domaine où la chimie est riche en oxygène, la gravure du nitrure est essentiellement ralentie par l'oxydation de surface.

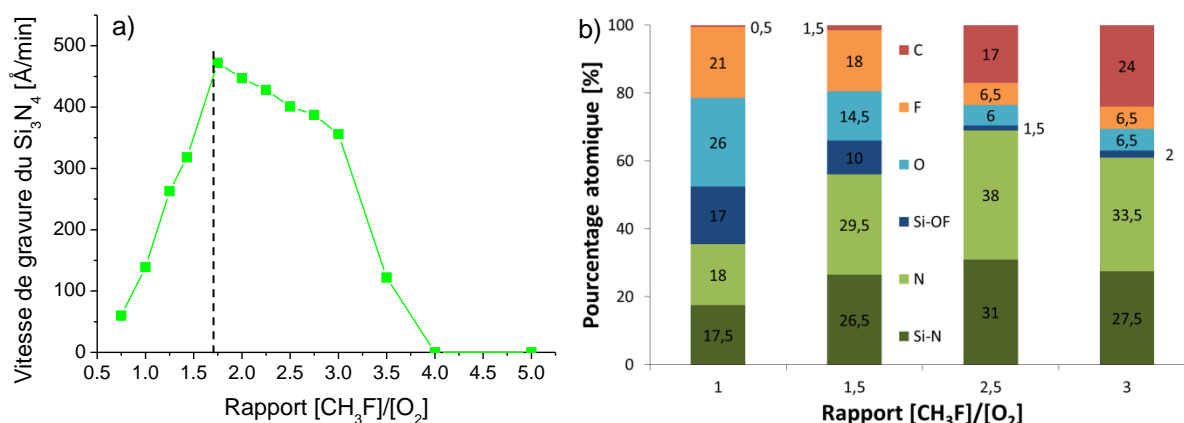


Figure III.10. Vitesse de gravure du Si_3N_4 et composition atomique après gravure partielle par le procédé AMAT en fonction du rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$

Pour des rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ supérieurs à 1,75, la vitesse de gravure du nitrure diminue progressivement jusqu'à atteindre l'arrêt complet de la gravure pour un rapport de 4. Ceci s'explique par la formation d'une couche carbonée de plus en plus épaisse à la surface du nitrure qui limite la vitesse de gravure.

Cette compétition entre oxydation de la surface et dépôt carboné est encore plus marquée à la surface du silicium. La Figure III.11 présente la consommation de silicium et la composition de surface mesurée par XPS après exposition au procédé AMAT pour différents rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$.

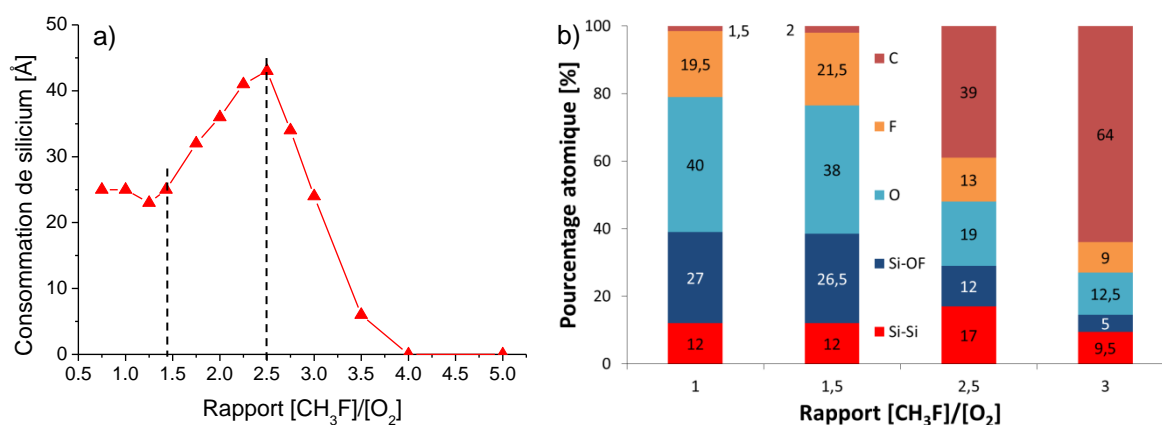


Figure III.11. Consommation et composition atomique du silicium après exposition au procédé AMAT en fonction du rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$

Pour un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ inférieur à 1,5, la consommation de silicium a une valeur constante d'environ 25 \AA , et la surface du silicium est principalement composée d'une couche oxydée SiO_xF_y . On peut noter qu'il n'y a quasiment pas de différence en terme de consommation et de composition entre la surface de silicium exposée au procédé AMAT de référence (rapport 1,5) et celle exposée au plasma ayant un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 1. Cela indique une saturation de l'oxydation de surface de silicium, et une passivation efficace dans un domaine que l'on appellera le domaine de passivation par oxydation.

Après le seuil du rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ 1,5, la consommation de silicium augmente linéairement avec l'ajout de CH_3F dans la phase gazeuse du plasma de gravure, indiquant une passivation de moins en moins efficace. La valeur maximale de consommation est atteinte pour un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 2,5 pour lequel la surface du silicium est à la fois oxydée et où on mesure également un pourcentage important de carbone (39%). Pour des rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ supérieurs, la consommation de silicium diminue avec l'accroissement du dépôt de carbone, pour finalement atteindre une consommation de silicium nulle pour des rapports supérieurs à 4.

Au vu de cette mesure de consommation du silicium, il semble que le meilleur résultat soit obtenu avec un plasma riche en CH_3F , donc pour rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ supérieur à 3. Or il faut également que la couche mince de nitrure soit gravée, ce qui n'est plus le cas pour un rapport supérieur à 3,5. De plus, un dépôt carboné trop important sur les flancs d'un motif peut générer d'autres défauts de gravure.

La [Figure III.12](#) présente deux coupes STEM réalisées après la gravure des espaceurs par le procédé AMAT pour deux rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ différents : la rapport de référence de 1,5 et le rapport 3. Pour ces deux conditions plasmas, la consommation de silicium mesurée par ellipsométrie est similaire (25 Å) et la vitesse de gravure est du même ordre (32 et 36 nm/min pour les rapports 1,5 et 3 respectivement), seul le régime de passivation est différent : oxydation contre polymérisation (dépôt carboné). Or les profils d'espaceurs obtenus après gravure présentent des caractéristiques très différentes.

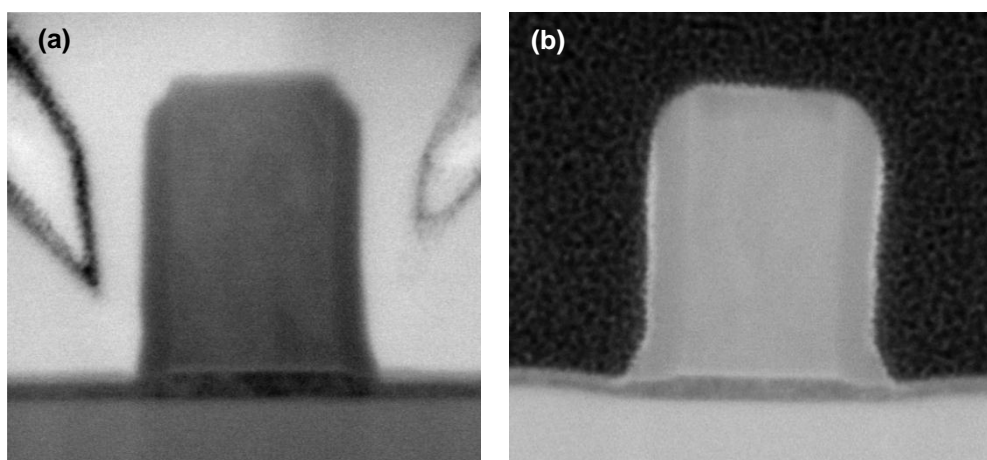


Figure III.12. Profil d'espaceurs gravés par le procédé AMAT de rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ (a) de 1,5 et (b) de 3.

Pour le procédé AMAT de référence ([Fig. III.12.a](#)), le sommet de l'espaceur présente un facettage important, le CD latéral est de 7 nm avec un pied d'environ 1 nm, et on mesure une couche oxydée de 3 nm d'épaisseur sur la couche mince de silicium dans les zones sources/drains. A l'inverse, les espaceurs gravés avec le procédé de rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ égal à 3 présentent moins d'érosion au sommet, un CD latéral de 8,5 nm avec un pied de 5 nm, et une couche carbonée de 2 nm d'épaisseur est mesurée au-dessus de la couche de silicium réduite à 3 nm dans les zones sources/drains ([Fig. III.12.b](#)). De plus, la couche carbonée est également visible sur le flanc des espaceurs.

La couche de passivation carbonée se dépose sur les flancs par condensation des radicaux CF_x , ce qui empêche la gravure latérale de la couche mince de nitrure ainsi que la gravure verticale au pied de l'espaceur (effet de masquage). C'est pourquoi on obtient dans ce régime de passivation un CD latéral plus grand, un haut d'espaceur moins érodé, et un pied plus large.

Malgré le dépôt de cette couche carbonée, la consommation de silicium mesurée en STEM après la gravure des espaceurs par le procédé de rapport $[CH_3F]/[O_2]$ de 3 est plus importante que pour le procédé AMAT de référence (1 nm de plus). Ceci indique que l'arrêt de la gravure sur le silicium par la formation d'une couche carbonée génère en réalité plus de consommation de silicium que la passivation par la formation d'une couche oxydée. Cela peut être expliqué par le temps nécessaire à la couche carbonée pour se former et atteindre son épaisseur stationnaire. En effet, on peut supposer que la couche de carbone n'est pas assez épaisse et dense à la surface du nitrure pendant la gravure, ce qui entraîne une consommation significative du silicium lorsque le plasma atteint la surface du silicium. En d'autres termes, l'établissement de la couche carbonée sur silicium entraîne une consommation de ce dernier qui est très pénalisante sur substrat FDSOI.

Dans le régime de passivation du silicium par oxydation, pour de faibles rapports $[CH_3F]/[O_2]$ ($\leq 1,5$), la gravure est stoppée par l'oxydation de la surface du silicium. On peut supposer que dans ce cas, un mécanisme d'oxydation assisté par les ions menant à la formation d'une couche dense de SiO_xF_y peut se produire à travers la couche mince de nitrure avant même sa gravure complète. Ce phénomène a déjà été rapporté par *Petit-Etienne et al.* lors de la gravure de la couche mince d'oxyde de grille. [Petit-Etienne2010] En d'autres termes, quand la gravure de la couche mince de Si_3N_4 arrive à son terme, la surface du silicium est déjà oxydée empêchant ainsi la consommation additionnelle du silicium par le plasma de gravure.

II. Implantation de carbone

Lors de l'étude de la composition de la surface du silicium après gravure des espaceurs de Si_3N_4 par les procédés présentés précédemment, un autre type de dégradation du substrat a été identifié : l'implantation de carbone dans le substrat de silicium. [Blanc2014]

II.1. Mécanisme d'implantation de carbone par les procédés de gravure espaceur à l'état de l'art

Pour aller plus loin dans l'étude de la composition de la surface du silicium exposée à divers procédés de gravure des espaceurs, nous avons réalisé des mesures par XPS résolu en angle (appelé aussi AR-XPS pour *Angle Resolved XPS*). Cette méthode présentée dans le Chapitre II permet d'obtenir le profil de concentration atomique en fonction de l'angle d'émission des photoélectrons et donc en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

La Figure III.13 présente la composition atomique en fonction de la profondeur à la surface du silicium exposé au procédé Leti (CH_2F_2 95 / O_2 63 / He 50 sccm, 40 mTorr, 400 W_s, 165 W_b). Sur la Figure III.13.a, on mesure à l'extrême surface une couche d'environ 2 nm composée d'oxygène, de fluor et de silicium sous la forme de liaisons Si-OF, ainsi que quelques pourcents de carbone de surface (pollution due à l'air). Sous cette couche se trouve le substrat de silicium, représenté par l'augmentation du pourcentage des liaisons Si-Si. On observe également à l'interface entre la couche

SiO_xF_y et le silicium deux composantes significatives de fluor et de carbone, qui correspondent à des espèces de type CF_x implantées sous la couche oxydée, à une profondeur comprise entre 2 et 5 nm environ. Ces profondeurs ne sont en aucun cas des mesures de profondeur absolues. On peut remarquer que la composante Si-OF de la Figure III.13.a s'étend plus profondément que les composantes de l'oxygène et du fluor F (-SiO).

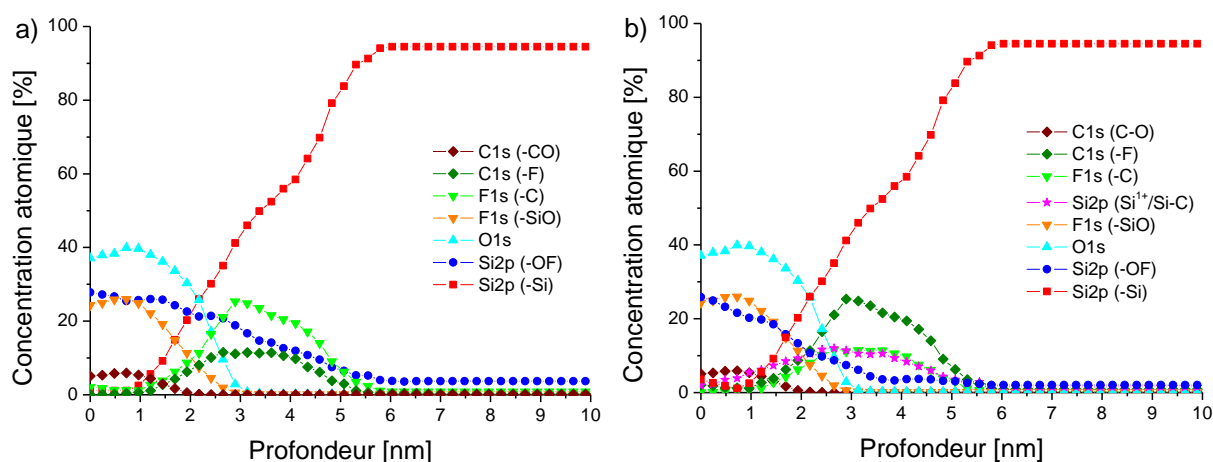


Figure III.13. Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS à la surface du silicium après exposition au procédés Leti (a) sans découplage et (b) avec découplage de la composante $\text{Si}^{1+}/\text{Si-C}$

Ceci s'explique par la façon dont la composante Si-OF est calculée avant d'être entrée comme paramètre dans le logiciel de modélisation de profil AR-XPS. En effet, pour simplifier les calculs, nous avons pris pour habitude de regrouper les pics correspondant aux différents niveaux d'oxydation partiels du silicium Si^{n+} en une seule composante Si-O, qui de plus est lié à du fluor et est donc appelée Si-OF. Or comme le montre la Figure III.4, le pic d'oxyde partiel Si^{1+} peut également correspondre aux liaisons Si-C car dans les deux cas l'énergie de liaison est de 100.4 eV. [Hackley2009]

Dans la Figure III.13.b, la composante $\text{Si}^{1+}/\text{Si-C}$ a été découlée de la composante Si-OF. On observe alors un profil différent des liaisons Si-OF, qui se trouvent uniquement en surface et suivent l'évolution en profondeur de l'oxygène et du fluor F (-SiO). La nouvelle composante $\text{Si}^{1+}/\text{Si-C}$ est alors placée au même niveau que les liaisons C-F et F-C correspondant aux espèces CF_x implantées sous la couche oxydée, et elle suit fidèlement la composante carbonée indiquant que cette composante du silicium est dominée par des liaisons Si-C et non pas un niveau d'oxydation partiel Si^{1+} .

La Figure III.13 montre donc l'implantation d'espèces carbonées CF_x dans le substrat de silicium lors du procédé de gravure des espaceurs utilisé par le Leti, conduisant à la présence de liaisons Si-C sous la couche d'oxyde SiO_xF_y présente à la surface. La couche d'oxyde sera ensuite retirée par gravure humide HF avant d'enchaîner par d'autres étapes de fabrication du transistor, laissant apparaître à la surface une zone de silicium endommagée par l'implantation de carbone.

De tous les procédés de gravure des espaceurs étudiés dans cette thèse, le procédé Leti utilise la plus grande puissance de polarisation du substrat : 165 W_b . Les procédés AMAT (CH_3F 100 / O_2 70 / He 85 sccm, 20 mTorr, 500 W_s , 75 W_b) et FDSOI OE (CH_3F 200 / O_2 200 / He 100 sccm, 90 mTorr, 400 W_s , 8 W_b), qui génèrent également une oxydation à la surface du silicium, exploitent

une chimie de gravure différente (CH_3F au lieu de CH_2F_2) et utilisent des puissances de polarisation plus faibles : 75 W_b et 8 W_b respectivement. La Figure III.14 présente les profils de concentration atomique mesurés à la surface du silicium après exposition au procédé AMAT et FDSOI OE. On retrouve dans les deux cas une couche oxydée de type SiO_xF_y à l'extrême surface (quelques nm) représentée par les composantes O, F et Si-OF. Sur la Fig. III.14.a, le silicium exposé au procédé AMAT montre également la présence de carbone et de liaisons Si-C à l'interface entre le substrat de silicium et la couche oxydée. Contrairement au procédé Leti, le carbone n'est pas lié au fluor, ce qui est confirmé par l'absence de liaisons F-C à l'interface entre la couche oxydée et le silicium Si-Si.

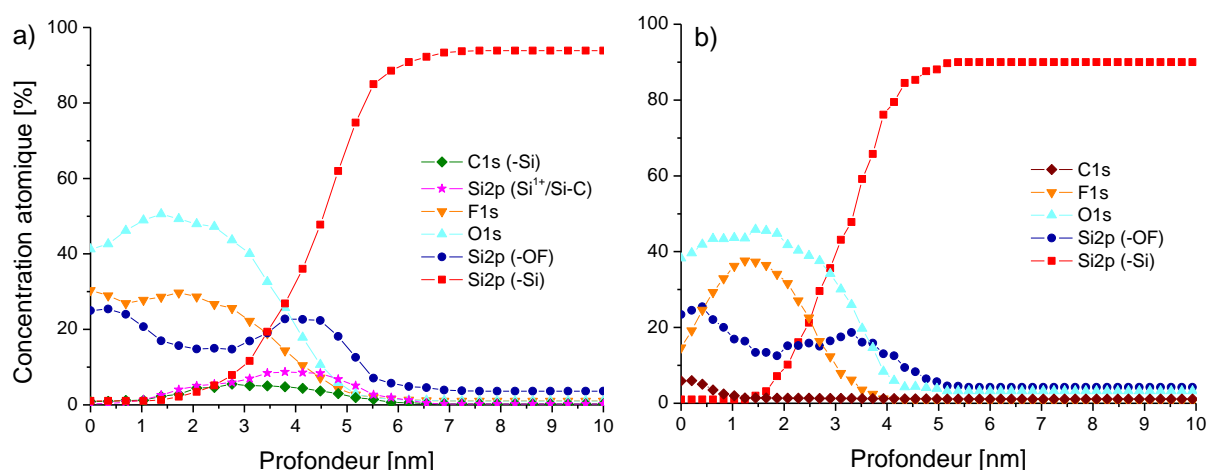


Figure III.14. Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS à la surface du silicium après exposition au procédés (a) AMAT et (b) FDSOI OE

A l'inverse, la surface de silicium exposée au procédé FDSOI OE ne présente pas de carbone implanté sous la couche SiO_xF_y , seulement quelques pourcents de carbone à l'extrême surface (pollution due à l'air). On peut d'ailleurs remarquer sur la Fig. III.14.a qu'on ne mesure pas de carbone à l'extrême surface du silicium exposé au procédé AMAT. Ceci est dû au fait que le plasma de gravure et l'analyse XPS se succèdent sans passage à l'air grâce à la chambre de transfert sous vide reliant le réacteur de gravure AdvantEdge™ au spectromètre XPS.

Les liaisons Si-C étant difficilement découplées du niveau d'oxydation partiel du silicium Si^{1+} , surtout lorsque la surface du silicium est très oxydée, il est plus efficace de s'intéresser aux liaisons C-Si mesurables sur le spectre XPS du carbone C1s. En effet, la liaison C-Si a une énergie de liaison de 282,8 eV, pouvant augmenter légèrement ($\sim 1\text{ eV}$) suivant l'environnement chimique [Rosso2008, Ouerghi2010], et peut donc être aisément découplée des autres liaisons C-C, C-O et C=O d'énergie 285 eV, 286,7 eV et 289,2 eV respectivement [Pargon2009], provenant de la pollution carbonée de l'air.

Il est toutefois nécessaire de mettre en place un protocole reproductif pour pouvoir normaliser les spectres XPS du carbone et les comparer de manière relative. Pour cela, une étude a été réalisée sur des gravures réalisées à STMicroelectronics dans un réacteur 2300™ Kiyo avec le procédé Bulk de gravure des espaceurs de nitrure (plus d'explications dans la partie suivante). Ce procédé est composé d'une étape de gravure dans un plasma de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ (200/125/100 sccm, 40 mTorr, 400 W_s , 100 W_b), suivi d'un flash HBr/O_2 , et il est habituellement suivi d'une étape de

retrait de résidus carbonés par un plasma micro-onde O_2/N_2 réalisé dans un second réacteur relié par une chambre de transfert sous vide.

La Figure III.15 présente le spectre du carbone mesuré par XPS après gravure de la couche mince de nitrure par le procédé Bulk, sans le flash HBr/O_2 mais avec le traitement plasma O_2/N_2 utilisé pour retirer le carbone de surface issu de la gravure (courbe noire). Le procédé Bulk est opéré sous une puissance de polarisation de $100 W_b$. Une seconde plaque a été gravée avec le même plasma, mais avec une puissance bias réduite à $32 W_b$ et a également subi le post-traitement plasma micro-onde O_2/N_2 (courbe rouge). Enfin, la courbe verte correspond à une gravure de la couche mince de nitrure par le procédé FDSOI complet (ME + OE), donc l'atterrissage de la gravure sur le silicium avec la recette de gravure FDSOI OE.

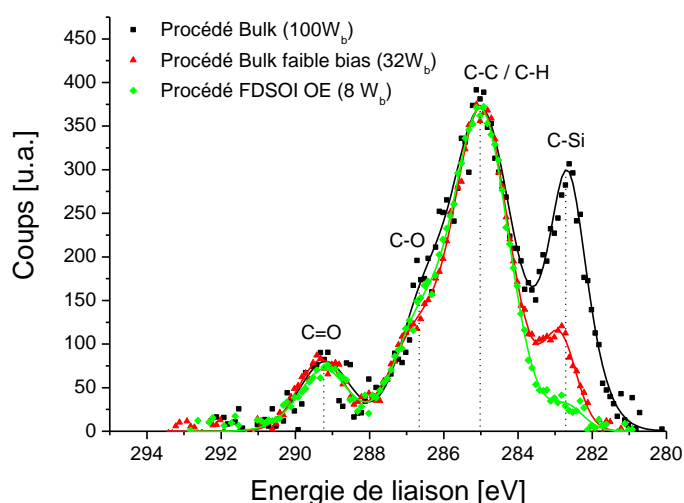


Figure III.15. Spectre XPS du carbone C1s mesuré après différents procédés de gravure des espaceurs de Si_3N_4

Pour pouvoir comparer les spectres entre eux, le passage à l'air des trois plaques a été effectué dans les mêmes conditions : 2 heures dans le même conteneur. De cette manière, le niveau de contamination carboné est identique sur les trois échantillons, et les spectres ont été normalisés par rapport au pic C-C d'énergie de liaison 285 eV. [Blanc2014] Les deux autres pics correspondant aux liaisons C-O et C=O, situés aux énergies de liaisons 286,7 et 289,2 eV respectivement, montrent également des aires comparables pour les trois conditions plasmas étudiées, ce qui confirme notre protocole de normalisation. A l'inverse, le pic mesuré à l'énergie de liaison de 282,8 eV correspondant aux liaisons C-Si montre une variation significative selon les procédés de gravure des espaceurs nitrure étudiés.

Le procédé Bulk de référence ($100 W_b$) génère un niveau important de liaisons C-Si comparé au même plasma opéré à une puissance de polarisation plus faible ($32 W_b$), qui montre lui-même une concentration de liaisons C-Si plus importante que le procédé FDSOI OE opéré à $8 W_b$ et 90 mTorr. En d'autres termes, la quantité de carbone implantée à l'interface SiO_xF_y/Si lors du procédé de gravure du nitrure décroît lorsque l'énergie des ions est réduite. On peut donc en conclure que l'implantation de carbone est corrélée à l'énergie des ions mise en jeu lors des différents procédés étudiés.

II.2. Impact du carbone implanté sur la reprise d'épithaxie

Une étude plus poussée de l'implantation de carbone dans le silicium par le plasma de gravure des espaceurs a été réalisée sur le procédé Bulk présenté dans la [section III.1](#) (plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ suivi d'un flash HBr/O_2). Ce procédé était initialement utilisé à STMicroelectronics pour la gravure des espaceurs des transistors du nœud technologique 28 nm puisque les profils d'espaceurs obtenus étaient satisfaisants compte tenu des spécifications requises (pied) et la consommation de silicium restait acceptable sur substrat classique « bulk ».

Les limites de ce procédé de gravure ont été révélées lors de son utilisation sur substrat FDSOI. En effet, l'épaisseur de la couche de silicium n'étant que de quelques nanomètres, la consommation de silicium devient le paramètre critique. Or on mesure après la gravure des espaceurs par le procédé Bulk une épaisseur de silicium restante d'environ 4 nm seulement. De plus, l'étape suivante de croissance de silicium par épithaxie après la gravure des espaceurs montre de mauvais résultats puisque l'épaisseur obtenue après épithaxie n'atteint pas l'épaisseur calibrée sur des surfaces de silicium propres.

Le but de cette étude a donc été dans un premier temps l'analyse de la composition de surface du silicium après les différentes étapes du procédé de gravure Bulk et leurs effets combinés sur la croissance par épithaxie de silicium post-gravure.

i. Étude du procédé Bulk de référence

Pour rappel, le procédé Bulk de référence complet est composé de l'étape de gravure du nitrure avec un plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$, d'un traitement plasma HBr/O_2 appelé flash HBr/O_2 , et d'un post-traitement micro-onde O_2/N_2 . Dans la suite de cette partie, le post-traitement O_2/N_2 sera effectué dans toutes les combinaisons de traitements plasmas post-gravure. Il est donc nécessaire de mesurer son impact seul sur la surface de silicium après gravure des espaceurs de nitrure.

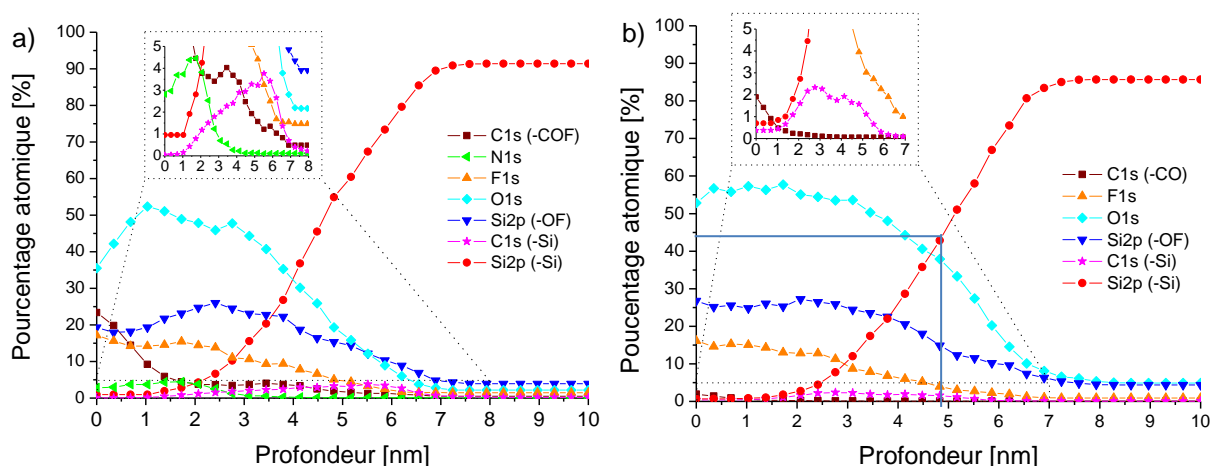


Figure III.16. Profil de concentration atomique mesuré par AR-XPS après (a) l'étape de gravure en $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ du procédé Bulk et (b) suivi du plasma micro-onde O_2/N_2

La [Figure III.16.a](#) présente le profil de concentration atomique mesuré par AR-XPS après la gravure de la couche mince de nitrure par le plasma de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ seul (sans flash HBr/O_2). On retrouve à la surface du silicium une couche oxydée de type SiO_xF_y . A l'extrême surface, on mesure

des résidus carbonés issus de la gravure ($> 10\%$ sur 1 nm), et des traces d'azote (quelques %) provenant de la couche mince de Si_3N_4 formant des liaisons avec le carbone donc aussi sous forme de résidus. On mesure également une composante C-Si correspondant au carbone implanté à l'interface $\text{SiO}_x\text{F}_y/\text{Si}$. La profondeur et le pourcentage des liaisons C-Si sont toutefois à prendre avec précaution car leur quantité est très faible devant le carbone détecté à l'extrême surface.

La [Figure III.16.b](#) montre la composition de surface mesurée par AR-XPS après la même étape de gravure à laquelle on ajoute le traitement plasma micro-onde O_2/N_2 de 60 s. Les résidus de carbone et d'azote ont été éliminés de la surface par oxydation, ce qui est cohérent avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène et des liaisons Si-OF sur les premiers nanomètres. Quant à la composante C-Si, elle est toujours présente et localisée entre 2 et 5 nm sous la surface, bien qu'elle semble avoir diminué de 3% sans post-traitement O_2/N_2 à 2% après le plasma micro-onde. Malgré tout, le carbone implanté pendant l'étape de gravure des espaceurs n'est pas retiré par le traitement plasma O_2/N_2 , ce qui influence la croissance de silicium par épitaxie.

	E_{Si} pré-épitaxie (Å)	E_{Si} post-épitaxie (Å)	ΔE_{Si} (Å)
Sans HBr/ O_2	51	52	+1
HBr/ O_2 5s	39	192	+153
HBr/ O_2 10s	33	207	+174

Tableau III.1. Mesure ellipsométrique de l'épaisseur de silicium avant et après épitaxie

Le [Tableau III.1](#) montre l'épaisseur de silicium (E_{Si}) mesurée par ellipsométrie après la gravure des espaceurs de Si_3N_4 par la première étape du procédé Bulk (plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$) suivie d'un flash HBr/ O_2 de durée variable et du plasma micro-onde O_2/N_2 . Quand l'étape de gravure n'est pas suivie d'un flash HBr/ O_2 , l'épaisseur de silicium avant épitaxie est de 51 Å, alors qu'elle diminue à 39 Å et 33 Å pour des plasmas HBr/ O_2 de 5 s et 10 s respectivement. L'épaisseur de silicium mesurée avant épitaxie est donc directement corrélée à la durée du plasma HBr/ O_2 , qui génère une consommation supplémentaire du substrat de silicium comparé au plasma micro-onde O_2/N_2 seul.

Après épitaxie, l'épaisseur de silicium mesurée par ellipsométrie n'augmente pas si aucun plasma HBr/ O_2 n'a été appliqué au substrat après l'étape de gravure, ce qui signifie qu'aucune reprise d'épitaxie n'est possible sans prétraitement HBr/ O_2 . A l'inverse, les épaisseurs déposées par épitaxie sont de 153 Å et 174 Å lorsque la gravure du nitrure est suivie de plasmas HBr/ O_2 de 5 s et 10 s respectivement. De plus, même si le flash HBr/ O_2 de 10 s consomme plus de silicium avant épitaxie, la croissance de silicium plus importante après épitaxie indique qu'un plasma HBr/ O_2 plus long restaure partiellement la surface de silicium.

Malgré l'amélioration de la croissance par épitaxie en combinant le flash HBr/ O_2 et le post-traitement micro-onde O_2/N_2 , l'épaisseur finale de silicium épitaxiée dans les zones sources/drains n'atteint pas l'épaisseur visée de 190 Å obtenue par épitaxie sur des surfaces de silicium vierges, ce qui signifie que la surface de silicium ayant subi les traitements mentionnés précédemment n'est pas restaurée parfaitement. Il a donc été décidé à STMicroelectronics d'ajouter un second traitement plasma déporté, dans un autre type de réacteur : un plasma RF déporté $\text{N}_2/\text{H}_2(4\%)$ de 50 s dans un réacteur Gamma GxT[™] fabriqué par Novellus (plus d'information dans le [Chapitre II](#)).

	E_{Si} pre-épitaxie (Å)	E_{Si} post-épitaxie (Å)	ΔE_{Si} (Å)
Sans HBr/O ₂	48	189	+141
HBr/O ₂ 5s	38	232	+194
HBr/O ₂ 10s	29	225	+196

Tableau III.2. Mesure ellipsométrique de l'épaisseur de silicium avant et après épitaxie avec l'ajout du post-traitement N₂/H₂(4%) de 50 s

Lorsque le post-traitement N₂/H₂(4%) est ajouté au procédé décrit précédemment (plasma de gravure des espaceurs nitrure suivi du plasma HBr/O₂ et du post-traitement N₂/O₂), les mesures ellipsométriques de l'épaisseur de silicium avant et après épitaxie montre des résultats différents des mesures sans plasma N₂/H₂ (comparer [Tableau III.1](#) et [III.2](#)). Malgré une épaisseur de silicium pré-épitaxie plus faible de quelques angströms pour toutes les conditions avec l'ajout du plasma N₂/H₂, l'épaisseur post-épitaxie augmente de manière significative dans tous les cas.

Quand le flash HBr/O₂ n'est pas appliqué, une croissance partielle de 141 Å est mesurée, alors qu'aucune croissance n'était observée en l'absence du post-traitement N₂/H₂. De plus, des croissances de silicium de 194 Å et 196 Å sont mesurées avec la combinaison de tous les post-traitements plasmas (HBr/O₂ 5 ou 10 s suivi du plasma micro-onde O₂/N₂ et du plasma N₂/H₂). La différence d'épaisseur de silicium finale obtenue avec les plasmas HBr/O₂ de 5 s et 10 s, observée également avant épitaxie, est due à la consommation additionnelle du silicium par les 5 s de plasma HBr/O₂ supplémentaires (un peu moins d'un nanomètre).

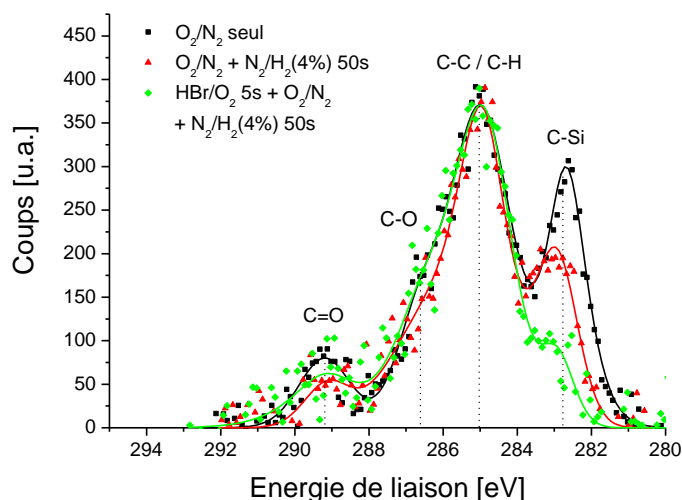


Figure III.17. Spectre du carbone C1s mesuré par XPS après différentes combinaisons de traitements plasmas post-gravure espaceurs

L'effet combiné des différents traitements plasmas HBr/O₂, O₂/N₂ et N₂/H₂ génère donc une modification de l'état de surface du silicium qui permet une croissance par épitaxie identique à celle obtenue sur une surface de silicium vierge (190 Å). Cette modification de surface est en fait la réduction des liaisons C-Si correspondant au carbone implanté pendant l'étape de gravure des espaceurs de nitrure en plasma CH₃F/O₂/He, comme le montre la [Figure III.17](#). Sur cette figure sont représentés les spectres du carbone mesurés après différentes combinaisons de traitements plasmas post-gravure : le plasma micro-onde O₂/N₂ seul (courbe noire), les plasmas O₂/N₂ et N₂/H₂(4%) 50s

(courbe rouge), et enfin l'association de tous les post-traitements HBr/O_2 5s + O_2/N_2 + $\text{N}_2/\text{H}_2(4\%)$ 50s (courbe verte).

Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité du pic C-C/C-H, et on observe que l'aire des pics correspondant aux liaisons C-O et C=O est similaire pour les trois conditions, ce qui indique un niveau de pollution carbonée identique sur les trois échantillons. À l'inverse, le niveau mesuré des liaisons C-Si diminue avec l'ajout de traitements plasmas. Le niveau de liaisons C-Si le plus élevé est mesuré pour le plasma O_2/N_2 seul, or aucune croissance de silicium n'est observée après épitaxie dans ces conditions. Lorsque le plasma $\text{N}_2/\text{H}_2(4\%)$ est ajouté au traitement O_2/N_2 , la baisse du niveau de liaisons C-Si est accompagnée d'une croissance de silicium de 141 \AA , et ceci pour une consommation de silicium additionnelle de seulement quelques angströms (E_{Si} pré-épitaxie de 48 \AA au lieu de 51 \AA sans plasma N_2/H_2).

Afin de valider la croissance de silicium après gravure des espaceurs dans des zones denses, les épaisseurs mesurées par ellipsométrie après épitaxie dans des « boîtes » de $1 \mu\text{m}^2$ ont été comparées à des mesures réalisées par TEM dans des sources/drains de zones SRAM d'une puce de technologie 28 nm.

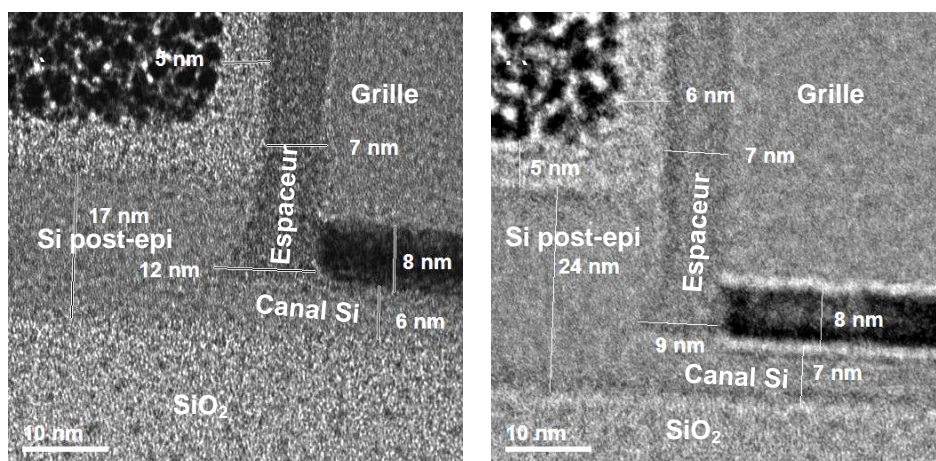


Figure III.18. Coupes TEM montrant l'épitaxie de silicium après la gravure des espaceurs suivie de différents traitements plasmas : (a) O_2/N_2 60s + $\text{N}_2/\text{H}_2(4\%)$ 50s et (b) HBr/O_2 5s + O_2/N_2 60s + $\text{N}_2/\text{H}_2(4\%)$ 50s

La Figure III.18 montre une épaisseur de silicium après épitaxie de 17 nm avec les traitements plasmas O_2/N_2 et $\text{N}_2/\text{H}_2(4\%)$ et de 24 nm après la combinaison de tous les post-traitements (avec l'ajout du plasma HBr/O_2 5s), alors que les mesures ellipsométriques étaient de 19 nm et 23 nm respectivement. Ces dernières sont donc en accord avec les épaisseurs mesurées dans des zones denses qui sont les zones les plus critiques pour les procédés de croissance par épitaxie de par leur faible angle solide de collection d'espèces réactives.

Enfin, la combinaison de tous les post-traitements plasmas (HBr/O_2 + O_2/N_2 + N_2/H_2) permet d'obtenir la plus faible concentration de liaisons C-Si restantes dans le silicium et permet une croissance de silicium par épitaxie complète de 194 \AA , malgré une consommation supplémentaire de 1 nm de l'épaisseur de silicium mesurée avant épitaxie. L'amélioration de l'état de surface par le flash HBr/O_2 de 5s se fait donc au détriment de l'épaisseur de silicium, indiquant que les liaisons C-Si sont éliminées par l'oxydation du substrat. La Figure III.19 montre le profil de composition atomique mesuré par AR-XPS après l'application de tous les traitements plasmas post-gravure. La surface

présente une couche oxydée SiO_2 d'une épaisseur de 6 nm environ, ce qui est cohérent avec une consommation de silicium de 3 nm, et le niveau de liaisons C-Si est trop faible pour être détecté par AR-XPS.

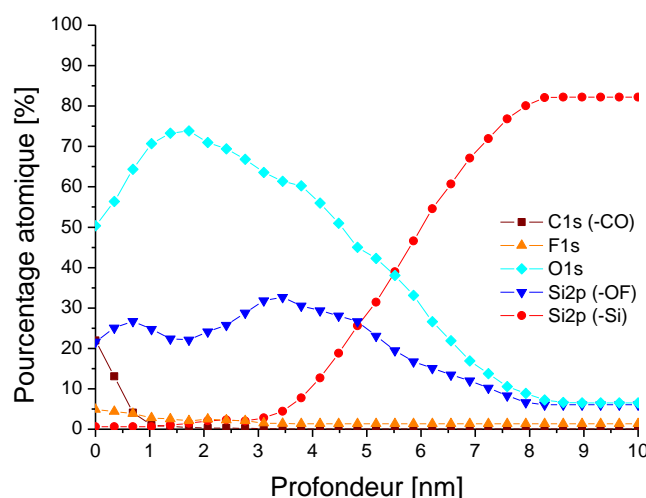


Figure III.19. Profil de concentration atomique mesuré par AR-XPS après gravure des espaceurs suivie des post-traitements plasmas HBr/O_2 5s + O_2/N_2 60s + N_2/H_2 (4%) 50s

A l'inverse, le plasma N_2/H_2 génère une réduction du niveau de liaisons C-Si et une amélioration de la croissance par épitaxie pour une consommation de silicium moindre que lorsque tous les post-traitements plasmas sont enchaînés. C'est pourquoi nous avons choisi dans la partie suivante de ne pas utiliser le plasma HBr/O_2 et d'optimiser le plasma N_2/H_2 pour éliminer les liaisons C-Si générée lors de la gravure des espaceurs tout en minimisant la consommation de silicium avant épitaxie, et ainsi obtenir la croissance de silicium désirée dans les zones sources/drains.

II.3. Retrait du carbone implanté par un plasma N_2/H_2 déporté

Le traitement plasma N_2/H_2 est effectué dans un réacteur Novellus Gamma GxT® conçu avec une architecture multi-station en « barillet » permettant un débit de production rapide, mais qui oblige chaque plaque à passer successivement sur les 6 stations (voir [Chapitre II](#)). De ce fait, la durée d'exposition au plasma dépend du temps par station et du nombre de stations où la source plasma est allumée. Nous avons choisi dans cette étude de faire varier le temps d'exposition au plasma en allumant les 5 stations munies d'une source plasma pendant 10, 20 ou 30 secondes (soit un temps cumulé de 50, 100 et 150 s respectivement), et le pourcentage d'hydrogène entre 4% et 16%.

La [Figure III.20](#) montre le spectre du carbone mesuré par XPS après la gravure des espaceurs par le procédé Bulk (plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$) sans le flash HBr/O_2 , suivi du plasma micro-onde O_2/N_2 , et de différents post-traitements plasmas N_2/H_2 . Quand le plasma N_2/H_2 (4%) est appliqué pendant 50 s, l'aire du pic correspondant aux liaisons C-Si décroît de 30% comparé à l'échantillon de référence sans post-traitement plasma N_2/H_2 . Avec l'augmentation du pourcentage d'hydrogène à 10% et de la durée du plasma N_2/H_2 à 100 s, le niveau des liaisons C-Si est réduit d'un facteur 2 comparé au plasma micro-onde O_2/N_2 seul. Enfin, pour un plus grand pourcentage d'hydrogène et un temps d'exposition au plasma N_2/H_2 plus long, aucune évolution du pic C-Si n'est observée.

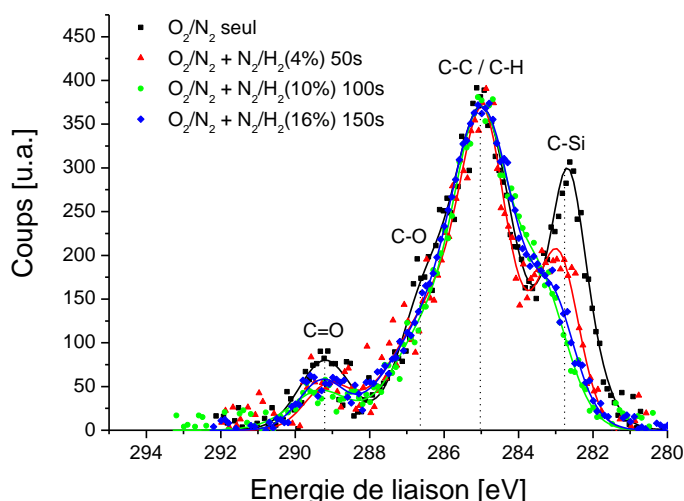


Figure III.20. Spectre du carbone C1s mesuré par XPS après différents traitements plasmas N_2/H_2 post-gravure

Ces résultats démontrent qu'en appliquant des traitements plasmas N_2/H_2 , les liaisons C-Si créées à l'interface SiO_xF_y/Si pendant la gravure des espaceurs de nitrure sont détruites grâce à l'effet combiné des radicaux H et de la température du substrat qui est de l'ordre de $300^\circ C$. Ces résultats peuvent être attribués à la diffusion et la réaction activée thermiquement des atomes H avec les liaisons C-Si. La réduction des liaisons C-Si présentes au niveau d'une interface CF_x/Si par l'application d'un plasma d'hydrogène RF in-situ a déjà été observée par *Oehrlein et al.* [Coyle1985, Simko1991]. Cependant, l'effet des atomes d'hydrogène sur les liaisons C-Si et l'élimination du carbone de la matrice de silicium sont mal compris. Il est possible que l'hydrogène diffuse dans le silicium et se fixe à des liaisons pendantes du carbone, formant par hydrogénation successive des molécules CH_x . Cependant, les liaisons C-H ayant la même énergie de liaison que les liaisons C-C, il serait impossible de les distinguer du carbone de pollution de surface par l'analyse XPS.

	E_{Si} pré-épitaxie (Å)	E_{Si} post-épitaxie (Å)	ΔE_{Si} (Å)
$N_2/H_2(4\%)$ 50s	50	199	+149
$N_2/H_2(4\%)$ 150s	49	229	+180
$N_2/H_2(10\%)$ 100s	51	235	+184
$N_2/H_2(16\%)$ 50s	49	224	+175
$N_2/H_2(16\%)$ 150s	48	233	+185

Tableau III.3. Mesure ellipsométrique de l'épaisseur de silicium avant et après épitaxie pour l'utilisation de différents traitements plasmas N_2/H_2 post-gravure

Le [Tableau III.3](#) présente les épaisseurs de silicium mesurées par ellipsométrie après gravure des espaceurs de Si_3N_4 suivi du plasma post-traitement O_2/N_2 et de différents traitements plasmas N_2/H_2 , et après épitaxie. On remarque tout d'abord que l'épaisseur de silicium pré-épitaxie est approximativement la même pour toutes les conditions de post-traitements plasmas N_2/H_2 (5 nm). En considérant que l'épaisseur est la même après la gravure de la grille et donc avant la gravure des espaceurs, cela signifie que la consommation de silicium est la même pour toutes les conditions plasmas N_2/H_2 , et donc que le retrait des liaisons C-Si ne s'effectue pas par une consommation supplémentaire de la couche mince de silicium.

A l'inverse, l'épaisseur de silicium post-épitaxie dépend de la durée et du pourcentage d'hydrogène dans le mélange N_2/H_2 . Les deux traitements plasmas N_2/H_2 ayant un temps d'exposition de 50 s génèrent les croissances de silicium les plus faibles, 149 Å et 175 Å pour les pourcentages d'hydrogène de 4% et 16% respectivement. Bien que la croissance attendue de 190 Å ne soit pas atteinte avec ces conditions plasmas, la croissance de silicium la plus importante est obtenue pour le plus grand pourcentage d'hydrogène de 16%. En d'autres termes, avec les mêmes conditions de température et un temps d'exposition au plasma identique, la croissance de silicium est corrélée à la concentration de H_2 dans le plasma, c'est-à-dire à la concentration de radicaux H dans la phase gazeuse du plasma. La durée du procédé N_2/H_2 semble être également un paramètre clé puisque même pour le pourcentage d'hydrogène le plus faible (4%), une croissance de silicium de 180 Å est obtenue après épitaxie pour un traitement plasma N_2/H_2 de 150 s. De même, pour une concentration en hydrogène de 16%, le meilleur résultat de croissance de silicium après épitaxie est observé pour le temps d'exposition au plasma N_2/H_2 le plus long (150 s). Toutefois, l'augmentation du temps de procédé implique à la fois une durée d'exposition au plasma N_2/H_2 plus long mais également un temps de passage plus important à une température de l'ordre de 300°C.

Si on fait l'hypothèse que la température ne fait qu'activer les réactions de l'hydrogène avec les liaisons C-Si avec comme facteur limitant la concentration en radicaux H, on peut tracer la croissance de silicium par épitaxie en fonction de la dose d'hydrogène (pourcentage de H_2 multiplié par le temps d'exposition). Sur la [Figure III.21](#), on voit alors apparaître un seuil en dose d'hydrogène au-delà duquel la croissance de silicium n'augmente plus, tout comme le niveau de liaisons C-Si ne décroît plus pour un pourcentage d'hydrogène supérieur à 10% et un temps de procédé plasma de 100 s.

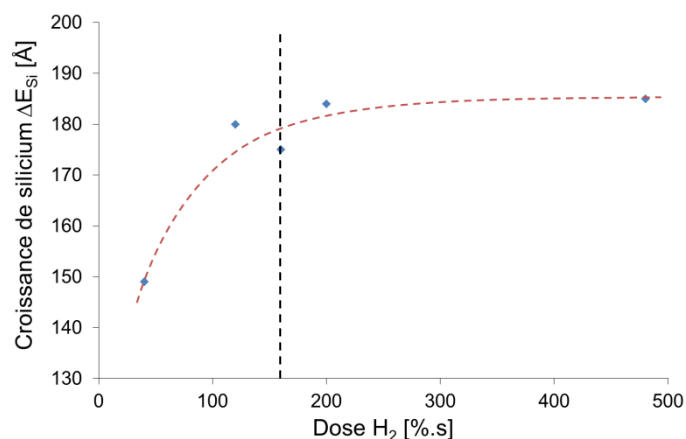


Figure III.21. Croissance de silicium mesurée par ellipsométrie après épitaxie en fonction de la dose d'hydrogène (produit pourcentage x temps par station) du traitement plasma N_2/H_2

Enfin, pour illustrer la diminution des liaisons C-Si en fonction du pourcentage d'hydrogène et du temps d'exposition au plasma N_2/H_2 , la [Figure III.22](#) montre les profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après application des post-traitements N_2/H_2 (4%) 50 s et N_2/H_2 (10%) 100 s. Dans le premier cas, on mesure un niveau de liaison C-Si maximal de 2% localisé entre 3 à 5 nm sous la surface du silicium, et cette condition de post-traitement permet une croissance de silicium partielle de 143 Å. Après l'application d'un traitement plasma N_2/H_2 (10%) d'une durée de 100 s, le niveau de liaisons C-Si maximal détecté par AR-XPS n'est plus que de 1% à environ 4,5 nm de

profondeur, et cet état de surface permet une recroissance de silicium de 184 Å, soit quelques angströms de moins que l'épaisseur obtenue après épitaxie à partir d'une surface de silicium vierge.

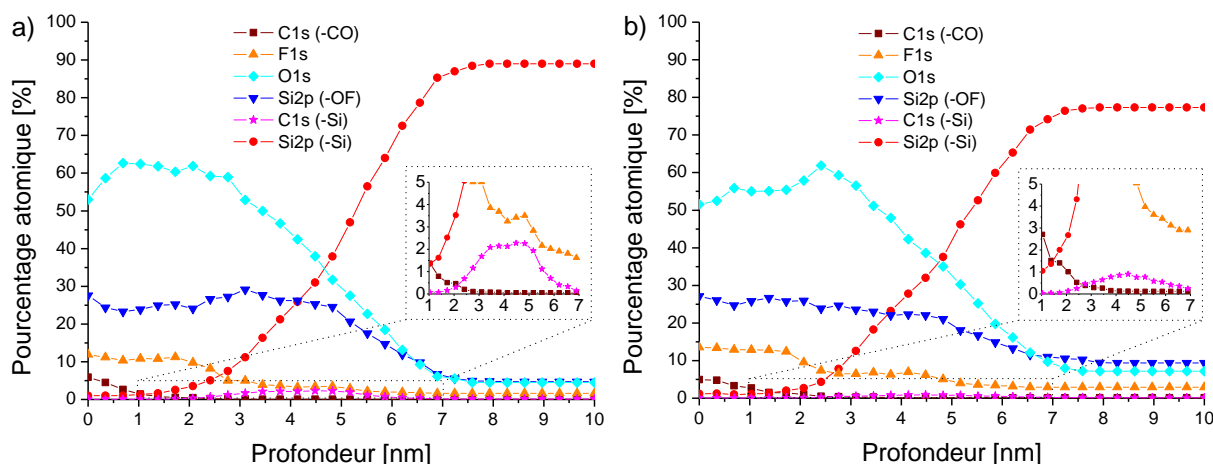


Figure III.22. Profil de concentration atomique mesuré par AR-XPS après gravure des espaceurs de Si_3N_4 suivie du traitement plasma (a) $\text{N}_2/\text{H}_2(4\%)$ 50s et (b) $\text{N}_2/\text{H}_2(10\%)$ 100s

C'est pourquoi cette dernière condition a été intégrée dans le flux de production industrielle des transistors 28nm sur substrat FDSOI à STMicroelectronics. Plus tard au cours de la thèse, le procédé Bulk a été abandonné pour la gravure des espaceurs sur substrat FDSOI au profit de la recette FDSOI (ME + OE). En effet, comme le montre les Figure III.14 et III.15, ce procédé génère une épaisseur de silicium oxydée plus faible, donc une consommation de silicium moindre, ainsi qu'un niveau de carbone implanté minimal ce qui en fait un procédé bien mieux adapté à la gravure des espaceurs de nitrure sur substrat FDSOI.

Malgré toutes ces optimisations, les procédés à l'état de l'art actuellement utilisés dans l'industrie présentent tous des limitations, intrinsèques aux conditions plasmas appliquées. En effet, la chimie plasma la plus courante pour la gravure des espaceurs de nitrure est le mélange $\text{CH}_x\text{F}_y/\text{O}_2/\text{He}$. L'oxygène permet de passiver efficacement le silicium contre la gravure mais génère une oxydation de surface et donc une consommation du substrat de silicium qui est corrélée à l'énergie des ions. Les espèces carbonées vont elles aussi causer des dommages au silicium en étant implantées sous la couche de passivation, ce qui gêne une bonne reprise d'épitaxie après l'étape de gravure des espaceurs.

Nous allons donc nous intéresser dans la partie suivante à un type d'excitation plasma qui permet à la fois de modifier la chimie de sa phase gazeuse et l'énergie des ions : les plasmas pulsés synchronisés.

Bibliographie du chapitre III

- [Lee2005] M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie and A. Lochtefeld, "Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors", J. Appl. Phys. 97, 011101 (2005)
- [Oehrlein1991] G. S. Oehrlein, G. M. W. Kroesen, E. de Frésart, Y. Zhang and T. D. Bestwick, "Studies of the reactive ion etching of SiGe alloys", J. Vac. Sci. Technol. A 9, 768 (1991)
- [Gottscho2008] R. A. Gottscho, K. Nojiri, and J. LaCara, "Challenges in etch: What's new?", Thin Solid Films 516, 3493 (2008)
- [Lee2010] S. Lee, J. Oh, K. Lee and H. Sohn, "Ultrahigh selective etching of Si₃N₄ films over SiO₂ films for silicon nitride gate spacer etching", J. Vac. Technol. B 28, 131 (2010)
- [Murakawa2010] S. Murakawa, S. Ishizuka, T. Nakanishi, T. Suwa, A. Teramoto, S. Sugawa, T. Hattori, and T. Ohmi, "Depth Profile of Nitrogen Atoms in Silicon Oxynitride Films Formed by Low-Electron-Temperature Microwave Plasma Nitridation", Jpn. J. Appl. Phys. 49, 91301 (2010)
- [Hackley2009] J. Hackley, D. Ali, J. DiPasquale, J. D. Demaree, and C. J. K. Richardson, "Graphitic carbon growth on Si(111) using solid source molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 95, 133114 (2009)
- [Blanc2013] R. Blanc, F. Leverd, T. David and O. Joubert, "Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. I. Mechanisms involved in the silicon consumption in CH₃F/O₂/He high density plasmas", J. Vac. Sci. Technol. B 31, 051801 (2013)
- [Petit-Etienne2010] C. Petit-Etienne, M. Darnon, L. Vallier, E. Pargon, G. Cunge, F. Boulard, O. Joubert, S. Banna, and T. Lill, "Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing", J. Vac. Sci. Technol. B 28, 926 (2010)
- [Blanc2014] R. Blanc, C. Jenny, S. Lagrasta, F. Leverd, and O. Joubert, "Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. II. Impact of subsilicon surface carbon implantation on epitaxial regrowth", J. Vac. Sci. Technol. B 32, 021806 (2014)
- [Rosso2008] M. Rosso, A. Arafat, K. Schroën, M. Giesbers, C. S. Roper, R. Maboudian and H. Zuilhof, "Covalent Attachment of Organic Monolayers to Silicon Carbide Surfaces", Langmuir 24, 4007 (2008)
- [Ouerghi2010] A. Ouerghi, A. Kahouli, D. Lucot, M. Portail, L. Travers, J. Gierak, J. Penuelas, P. Jegou, A. Shukla, T. Chassagne, and M. Zielinski, "Epitaxial graphene on cubic SiC(111)/Si(111) substrate", Appl. Phys. Lett. 96, 191910 (2010)
- [Pargon2009] E. Pargon, K. Mengueliti, M. Martin, A. Bazin, O. Chaix-Pluchery, C. Sourd, S. Derrough, T. Lill and O. Joubert, "Mechanisms involved in HBr and Ar cure plasma treatments applied to 193 nm photoresists", J. Appl. Phys. 105, 094902 (2009)

[Coyle1985] G. J. Coyle and G. S. Oehrlein, "Formation of a silicon-carbide layer during CF₄/H₂ dry etching of Si", Appl. Phys. Lett. 47(6), 604 (1985)

[Simko1991] J. P. Simko, G. S. Oehrlein, and T. M. Mayer, "Removal of Fluorocarbon Residues on CF₄ / H₂ Reactive-Ion-Etched Silicon Surfaces Using a Hydrogen Plasma", J. Electrochem. Soc. 138(1), 277 (1991)

[Rueger1997] N. R. Rueger, J. J. Beulens, M. Schaepkens, M. F. Doemling, J. M. Mirza, T. E. F. M. Standaert and G. S. Oehrlein, "Role of steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using CHF₃ in an inductively coupled plasma reactor", J. Vac. Sci. Technol. A 15, 1881 (1997)

[Rueger1999] N. R. Rueger, M. F. Doemling, M. Schaepkens, J. J. Beulens, T. E. F. M. Standaert and G. S. Oehrlein, "Selective etching of SiO₂ over polycrystalline silicon using CHF₃ in an inductively coupled plasma reactor", J. Vac. Sci. Technol. A 17, 2492 (1999)

Chapitre IV : Procédés de gravure des espaceurs de Si₃N₄ en plasma pulsé synchronisé

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à l'étude de plasmas CH₃F/O₂/He modulés en impulsions courtes pour la gravure des espaceurs de Si₃N₄. Cette étude porte uniquement sur des plasmas pulsés synchronisés, c'est-à-dire que la puissance source et la puissance de polarisation sont modulées à la même fréquence, avec le même rapport cyclique, et sans délai entre le temps ON des deux pulses de puissances (cf. [Chapitre I](#)).

Des études précédentes sur les plasmas ICP pulsés ont montré une diminution de la concentration en radicaux avec le rapport cyclique, due à la dissociation des espèces uniquement pendant le temps ON du pulse alors que la recombinaison des espèces sur les parois du réacteur se produit continuellement. [[Bodart2011](#), [Cunge2012](#)] D'autre part, il a été démontré par des simulations et des résultats expérimentaux que le flux des ions arrivant sur le substrat et leur énergie sont également modulés par les paramètres de la pulsation plasma, principalement par le rapport cyclique. [[Ashida1995](#), [Libberman1996](#), [Brihoum2013](#), [Darnon2014](#)]

Nous allons donc dans ce chapitre étudier l'impact d'un paramètre de modulation plasma, le rapport cyclique, sur le procédé de gravure AMAT présenté au [Chapitre III](#). En particulier, nous allons caractériser la modification de l'interaction plasma/surface sur le substrat de silicium participant à la passivation de surface, et déterminant ainsi la consommation de silicium pendant l'étape de gravure. Ensuite, une technique de diagnostic plasma sera utilisée afin d'étudier l'impact du rapport cyclique sur le flux d'ions. Enfin, des profils d'espaceurs gravés par plasmas pulsés synchronisés de CH₃F/O₂/He seront comparés au procédé AMAT de référence afin d'évaluer l'intérêt de la modulation en impulsions courtes de ce procédé.

I. Impact de la modulation sur les propriétés physico-chimiques du plasma

La modulation du plasma en impulsions courtes consiste à allumer et éteindre les puissances RF injectées dans le plasma et permettant de polariser le substrat, à une fréquence pouvant aller de la centaine de hertz au kilohertz, ce qui va avoir pour effet de moduler la température électronique T_e et la densité électronique n_e . [[Ashida1995](#), [Libberman1996](#)] De ce fait, la dissociation des molécules et l'ionisation par les collisions électroniques inélastiques se produisent principalement pendant le temps ON du pulse plasma, ce qui va moduler à la fois la densité des radicaux et le flux d'ions pouvant atteindre la surface du matériau à graver et les parois du réacteur. Cette partie est consacrée à l'étude de la modification de la phase gazeuse du plasma induite par la modulation et son impact sur l'interaction plasma/surface sur la couche mince de nitrure et sur le silicium.

I.1. Impact du rapport cyclique sur l'interaction plasma/surface dans les plasmas pulsés synchronisés

Nous avons démontré dans le [Chapitre III](#) qu'il existe une compétition entre l'oxydation et le dépôt d'une couche carbonée à la surface du nitrure ou du silicium exposés à des plasmas de CH₃F/O₂/He. Cela signifie qu'il s'établit un équilibre entre les radicaux issus de la dissociation de CH₃F

et les atomes d'oxygène issus de la dissociation d'O₂, et celui-ci dépend du rapport [CH₃F]/[O₂]. Or dans des plasmas pulsés synchronisés, la dissociation des molécules par collisions électroniques ne s'effectue que pendant le temps ON. Le temps OFF ne voit se produire que des phénomènes de diffusion et de recombinaison des radicaux sur les parois du réacteur. De ce fait, les concentrations d'espèces réactives dans la phase gazeuse du plasma peuvent être modifiées, et les interactions plasma/surface peuvent être largement impactées par le rapport cyclique du plasma pulsé synchronisé.

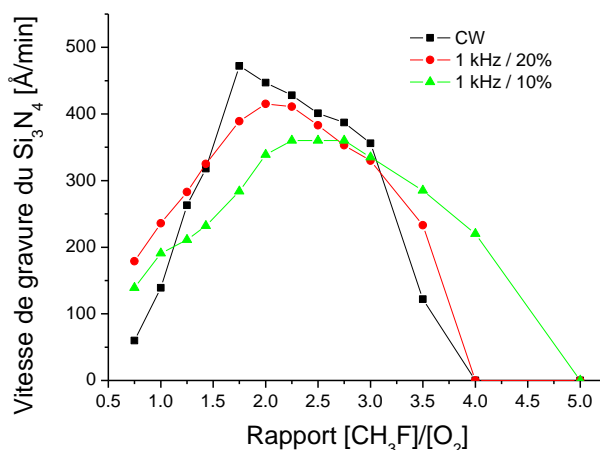


Figure IV.1. Mesures ellipsométriques de la vitesse de gravure du Si₃N₄ dans des plasmas de CH₃F/O₂/He en fonction du rapport [CH₃F]/[O₂] et du rapport cyclique de la modulation plasma.

La Figure IV.1 présente la vitesse de gravure du nitrure dans des plasmas de CH₃F/O₂/He pour des rapports [CH₃F]/[O₂] variables, opérés à une puissance source de 500 W_s, une puissance de polarisation de 75 W_b, et une pression de 20 mTorr. La courbe noire appelée condition CW (pour *Continuous Wave*) correspond aux plasmas continus, par opposition aux plasmas pulsés à une fréquence de 1 kHz et avec des rapports cycliques de 20% et 10% (courbe rouge et verte respectivement). Pour les conditions plasmas pulsées, nous avons tracé la vitesse de gravure compensée en temps, ce qui signifie que les vitesses de gravure sont divisées par le rapport cyclique. Par exemple, pour un rapport cyclique de 10%, les vitesses de gravure sont multipliées par un facteur 10, ce qui revient à faire l'hypothèse que la gravure ne se produit que pendant le temps ON du pulse.

Cette hypothèse est vérifiée puisque sur la Figure IV.1, les vitesses de gravure mesurées en CW et les vitesses de gravure compensées en temps mesurées pour des rapports cycliques de 20% et de 10% sont très similaires. Cela confirme que la gravure chimique assistée par les ions du nitrure se produit bien pendant le temps ON du pulse plasma. On retrouve l'évolution de la vitesse de gravure du nitrure dominée par les deux régimes dépendant du rapport [CH₃F]/[O₂] : l'oxydation de surface pour les faibles rapports, le dépôt carboné pour les forts rapports [CH₃F]/[O₂] (cf. Chapitre III). Lorsque le rapport cyclique décroît, la valeur maximale de vitesse de gravure du Si₃N₄ est atteinte pour un rapport [CH₃F]/[O₂] plus important : 2 et 2,25 pour les rapport cycliques 20% et 10% respectivement, alors que la valeur maximale est mesurée pour un rapport 1,75 en CW. Pour des rapports [CH₃F]/[O₂] supérieurs à ces valeurs, la vitesse de gravure du nitrure diminue jusqu'à atteindre l'arrêt complet causé par un dépôt carboné épais à la surface du nitrure.

On peut noter que les courbes de vitesse de gravure du Si₃N₄ en fonction du rapport [CH₃F]/[O₂] mesurées en CW et pour un rapport cyclique de 20% sont très similaires, alors que la

courbe mesurée pour le rapport cyclique de 10% est décalée vers les plus hauts rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$. Ceci semble indiquer un taux de dissociation de CH_3F plus faible lorsque le rapport cyclique diminue, car plus le temps ON de la modulation plasma est faible, plus il faut augmenter la concentration en CH_3F du mélange gazeux pour atteindre la valeur maximale de vitesse de gravure ainsi que l'arrêt de gravure complet dans les mêmes conditions de pression et de puissances. Ceci est par ailleurs cohérent avec notre compréhension des plasmas pulsés : nous avons déjà observé que lorsqu'on travaille à faible rapport cyclique, le taux de dissociation du plasma diminue. Dans le cas qui nous intéresse ici, on peut penser que CH_3F est moins dissocié à faible rapport cyclique.

La [Figure IV.2](#) montre la consommation de silicium par les mêmes plasmas $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$, en fonction du rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$, dans des plasmas continus CW, et pour des plasmas pulsés à 1 kHz avec des rapports cycliques de 20% et 10%. Pour ces mesures ellipsométriques, les substrats de silicium ont été exposés aux plasmas pendant les temps suivants : 60 s en plasma continu, et pendant 300 s et 600 s lorsque le plasma est pulsé à 20% et 10% de rapport cyclique respectivement. Des temps d'exposition au plasma deux fois moins longs donnent sensiblement les mêmes résultats. En régime de passivation du silicium par oxydation (rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ faibles), la valeur moyenne de la consommation de silicium diminue de 25 Å en plasma continu à 19 Å et 17 Å pour les rapports cycliques de 20% et 10% respectivement. De plus, la fenêtre de procédé pour laquelle la consommation de silicium est constante est étendue lorsque le rapport cyclique décroît puisqu'elle est mesurée jusqu'à un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 2 et 2,75 lorsque le plasma est pulsé à 20% et à 10% (jusqu'à 1,5 en CW). En d'autres termes, le domaine de passivation du silicium par la création d'une couche oxydée est étendu vers les plus grands rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$.

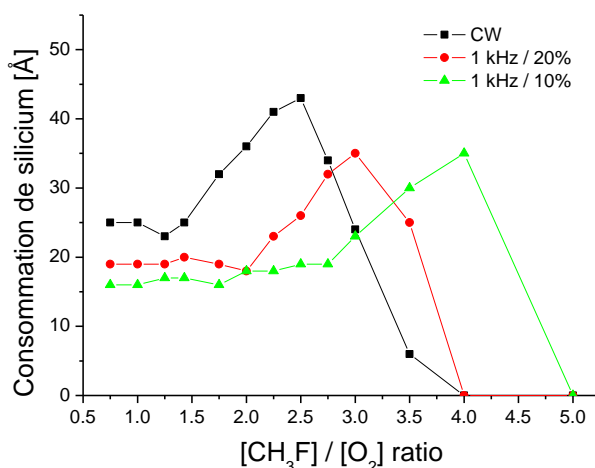


Figure IV.2. Mesures ellipsométriques de la consommation de silicium dans des plasmas de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ en fonction du rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ et du rapport cyclique de la modulation plasma.

Ces résultats tendent à indiquer que le rapport entre la concentration de radicaux issus de la dissociation du CH_3F et de radicaux issus de la dissociation de O_2 diminue avec le rapport cyclique lorsque le plasma est pulsé. De la même façon, l'augmentation de la consommation de silicium jusqu'à une valeur maximale mesurée pour un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 2,5 en plasma continu est également décalée vers les rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ plus élevés en plasma pulsé, 3 et 4 pour les rapports cycliques de 20% et 10% respectivement. Dans tous les cas, cette valeur de consommation de silicium maximale est suivie d'une diminution pour atteindre enfin l'arrêt complet de la gravure du silicium grâce au dépôt d'une couche carbonée à la surface du silicium (cf. [Chapitre III](#)).

La Figure IV.2 montre donc que l'évolution de la consommation de silicium est similaire en plasma continu et en plasma pulsé synchronisé, avec toutefois un décalage de l'équilibre entre oxydation et dépôt carboné vers les plus hauts rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ lorsque le rapport cyclique diminue. De plus la valeur constante de consommation de silicium en régime de passivation par oxydation diminue avec le rapport cyclique, alors que la vitesse de gravure compensée en temps du nitrure n'est que très peu modifiée.

Si l'on rapporte la vitesse de gravure du nitrure sur la consommation de silicium, on obtient la sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ en fonction du rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ présentés en Figure IV.3. Cette sélectivité est un abus de langage parce qu'elle est habituellement calculée en divisant deux vitesses de gravure. Or dans le cas du silicium, la consommation n'est pas linéaire : elle n'évolue plus une fois le silicium passivé. Malgré cette distinction, il est tout de même pratique (et courant dans l'industrie) de parler de sélectivité pour identifier les conditions plasmas générant une forte vitesse de gravure rapportée à une faible consommation de silicium. En plasma continu, un premier pic de sélectivité est mesuré pour un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 1,75 qui correspond également à la valeur maximale de la vitesse de gravure du nitrure. Cependant pour ces débits de gaz, la passivation du silicium en régime d'oxydation n'est pas optimale car la consommation de silicium est plus élevée que la valeur constante mesurée pour les faibles rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$. La sélectivité en plasma continu montre ensuite un second pic pour un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 3,5 mais comme nous l'avons montré au Chapitre III sur une coupe STEM, le dépôt carboné n'est pas aussi efficace que la couche oxydée pour protéger le substrat de silicium et il entraîne la formation d'un large pied en bas de l'espaceur.

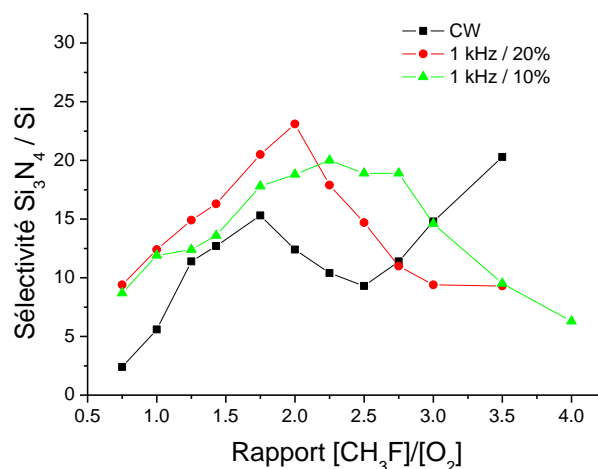


Figure IV.3. Sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ dans des plasmas de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ en fonction du rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ et du rapport cyclique de la modulation plasma.

En plasma pulsé synchronisé, l'évolution de la vitesse de gravure du nitrure est peu modifiée par rapport au plasma continu, alors que l'évolution de la consommation de silicium est décalée vers les forts rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ pour les faibles rapports cycliques. En conséquence, le pic de sélectivité de 15 obtenu en plasma continu pour un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 1,75 augmente à une valeur de 23 pour un plasma pulsé à 20% avec un rapport de débits de gaz de 2. Pour un rapport cyclique de 10%, la sélectivité est comprise entre 18 et 20 pour des rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ allant de 1,75 à 2,25, ce qui permet une fenêtre de procédé plus large en termes de débits de CH_3F et d'oxygène. Une large fenêtre de procédé (*process window*) est souhaitable dans l'industrie pour éviter des effets de

variabilité de plaque à plaque ou de lot à lot, se traduisant par des dérives des propriétés électriques des transistors.

Le rapport cyclique de la modulation plasma a donc un impact significatif sur l'interaction des plasmas CH₃F/O₂/He avec le silicium, car il modifie de manière significative l'équilibre des radicaux issus de la dissociation des molécules de CH₃F et O₂. Intéressons-nous maintenant à l'évolution du flux d'ions arrivant sur la surface pendant la gravure en fonction du rapport cyclique.

I.2. Impact du rapport cyclique sur le flux d'ions dans les plasmas pulsés

En plasma pulsé synchronisé, la puissance source et la puissance de polarisation sont transmises au plasma pendant le temps ON du pulse. En conséquence, les ions sont majoritairement créés pendant le temps ON par collisions inélastiques entre des électrons énergétiques et des molécules, ce qui donne lieu à des réactions d'ionisation directe ou d'ionisation dissociative (cf. [Chapitre I](#)). De plus, les ions positifs sont accélérés pendant le temps ON par la tension d'autopolarisation négative appliquée au substrat par le générateur de polarisation à travers la capacité de blocage. En l'absence de collisions dans la gaine électrostatique du plasma, les ions vont alors avoir une énergie importante lorsqu'ils vont atteindre le substrat. Il a été démontré que la puissance de polarisation transmise au plasma est équivalente au flux d'ions positifs multiplié par leur énergie : $P_{bias} \approx \Gamma_i \cdot E_i$. [[Brihoum2013](#)]

D'autre part, pendant le temps OFF du pulse, la température électronique T_e chute très rapidement (~ 10 μ s), [[Malyshev1999](#)] ce qui stoppe les phénomènes d'ionisation, donnant lieu uniquement à des mécanismes de diffusion et de recombinaison des espèces réactives neutres et des ions sur les parois du réacteur. Le substrat n'étant plus polarisé pendant le temps OFF, il subit les mêmes types d'interactions plasma/surface que les parois, c'est-à-dire l'adsorption d'espèces réactives et le bombardement par des ions positifs de faibles énergies. De plus pendant le temps OFF, les ions négatifs ne sont plus confinés par le champ électrostatique de la gaine et ils peuvent atteindre la surface du substrat.

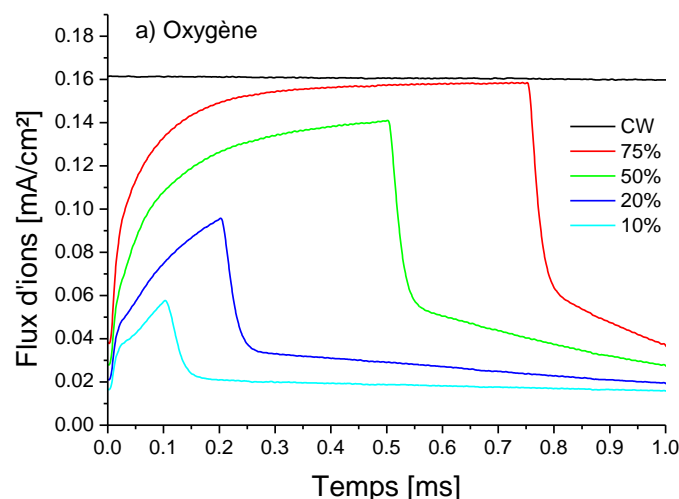


Figure IV.4. Variation temporelle du flux d'ions mesuré pendant une période dans des plasmas d'O₂ pulsés à 1 kHz. Les résultats sont présentés pour les rapports cycliques 10%, 20%, 50%, 75% et en plasma continu.

La [Figure IV.4](#) présente le flux d'ions résolu en temps mesuré sur une période de pulse plasma de 1 ms (fréquence de 1 kHz) pour différents rapports cycliques dans des plasmas d'oxygène opérés à 20 mTorr et 500 W_s. Pour ces expériences, la sonde de flux se situe au niveau de la paroi du réacteur, ce qui doit en théorie permettre de mesurer un flux d'ions similaire à celui bombardant la surface du substrat. Ces plasmas d'oxygène sont opérés sans puissance de polarisation appliquée au substrat pour ne pas générer de produits de gravure pouvant éventuellement perturber les mesures de flux d'ions. En principe, le flux d'ions ne devrait pas être modifié par la polarisation du substrat car il dépend de la densité du plasma qui est fixée par la puissance source, seule l'énergie des ions doit varier avec la puissance de polarisation.

Dans les plasmas d'oxygène ([Fig. IV.4](#)), nous observons un temps de montée du flux d'ions rapide au début du temps ON du pulse plasma, suivi par un plateau atteint seulement pour les rapports cycliques supérieurs à 50%. Pour un rapport cyclique de 75%, l'état quasi-stationnaire du flux d'ions après 0,5 ms est similaire au flux d'ions mesuré en plasma continu CW. Après coupure de la puissance source, le flux d'ions décroît avec deux constantes de temps dans la post-décharge : la première diminution rapide est attribuée à la chute rapide de la température électronique alors que la seconde décroissance plus lente est due à la diffusion ambipolaire vers les parois du réacteur. [[Brihoum2013](#)] Ce type d'évolution du flux d'ions a déjà été observé dans les plasmas électropositifs tels que l'argon ou l'hélium. [[Liebermann1996](#), [Subramonium2002](#), [Subramonium2004](#), [Darnon2014](#)] Toutefois, les flux d'ions mesurés dans les plasmas d'oxygène montrent des différences significatives.

Au début du temps ON, une première augmentation très rapide du flux d'ions est observée pendant 20 μ s, qui correspond à l'élévation rapide de la température électronique. Un second temps de montée est ensuite observé, et celui-ci est d'autant plus long que le rapport cyclique de la modulation plasma est faible. En conséquence, la valeur de flux d'ions atteinte à la fin du temps ON dépend du rapport cyclique. Cette variation temporelle du flux d'ions pendant le temps ON a été rapportée pour des plasmas électronégatifs tels que des plasmas de Cl₂, HBr, CF₄ et SF₆. [[Ashida1997](#), [Subramonium2001](#), [Edamura2006](#), [Banna2012](#), [Brihoum2013](#)] En effet, il a été démontré que l'évolution du flux d'ions dépend du potentiel d'ionisation des espèces présentes dans le plasma, mais aussi de la densité d'ions négatifs par rapport à la densité électronique. Or ce rapport de densités dépend de la durée du temps OFF et donc du rapport cyclique. [[Ashida1997](#), [Banna2012](#)]. En effet, plus le rapport cyclique est faible, plus la formation d'ions négatifs est favorisée pendant le temps OFF et plus la densité d'électron s'effondre : ceci entraîne un temps d'établissement du plasma plus long pendant le temps ON et donc un effondrement de la densité d'ions positifs pendant le temps ON.

L'évolution temporelle du flux d'ions mesuré dans des plasmas de CH₃F pulsés à 1 kHz, présentée en [Figure IV.5](#), est similaire à la variation observée dans les plasmas d'oxygène. On mesure un premier temps de montée très rapide, de l'ordre de 20 μ s, suivi d'une augmentation du flux d'ions plus lente dont le temps de montée dépend du rapport cyclique de la modulation plasma. Pour les rapports cycliques de 20% et 10%, on note également un plateau après la première augmentation du flux d'ions qui semble durer entre 40 et 50 μ s. Il est possible que l'évolution observée dans ces conditions de modulation plasma soit due à la formation d'ions négatifs par attachement électronique, ce qui a pour effet de faire diminuer la densité électronique, et donc empêche l'augmentation de la densité d'ions positifs.

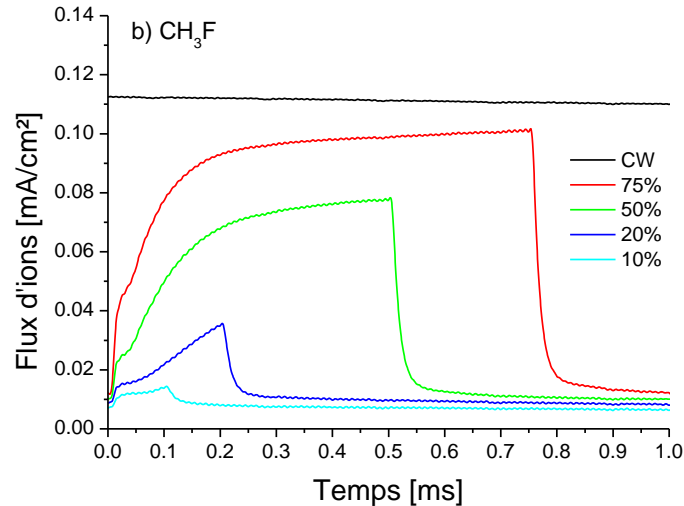


Figure IV.5. Variation temporelle du flux d'ions mesuré pendant une période dans des plasmas de CH₃F pulsés à 1 kHz. Les résultats sont présentés pour les rapports cycliques 10%, 20%, 50%, 75% et en plasma continu CW.

Pour les rapports cycliques plus élevés, le flux d'ions atteint un plateau après environ 0,4 ms dont la valeur dépend du rapport cyclique. De ce fait, la valeur intégrée du flux d'ions pendant le temps ON du pulse plasma n'est pas seulement proportionnelle au temps ON, elle diminue d'autant plus que le rapport cyclique est faible. Or les ions atteignant le substrat pendant le temps ON sont accélérés dans la gaine par la tension d'autopolarisation, et ce sont ces ions de forte énergie qui sont responsables des dommages causés au substrat par les procédés de gravure des espaceurs (cf. [Chapitre I & III](#)).

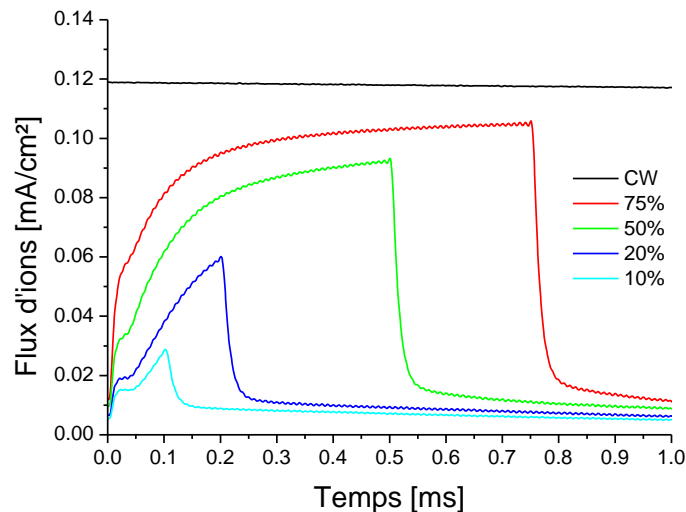


Figure IV.6. Variation temporelle du flux d'ions mesuré pendant une période dans des plasmas de CH₃F/O₂/He pulsés à 1 kHz sans polarisation du substrat.

La [Figure IV.6](#) présente l'évolution temporelle des flux d'ions mesurés dans des plasmas de CH₃F/O₂/He opérés à 20 mTorr, 500 W_s et 0 W_b (substrat non polarisé), avec des débits de gaz de 100/70/85 sccm correspondant au procédé AMAT présenté au [Chapitre III](#). Les temps de montée du flux d'ions mesurés dans les temps ON et la décroissance rapide mesurée au début du temps OFF sont similaires à ceux observés dans les plasmas de CH₃F pur. La chute très rapide du flux d'ions observée dans les plasmas de CH₃F/O₂/He et dans les plasmas de CH₃F pur correspond à la chute de

T_e dans la post-décharge, mais elle est habituellement suivie dans les plasmas électropositifs d'une décroissance plus lente liée à la diffusion ambipolaire des espèces chargées. Cette dernière est liée par la masse des espèces, ainsi qu'à la différence de densités entre les ions et les électrons perdus plus rapidement sur les parois du réacteur. Or dans les plasmas contenant du fluor, les électrons peuvent être perdus très rapidement par attachement électronique dans le volume du plasma pour former des ions négatifs. Notre méthode de mesure du flux d'ions ne nous permet malheureusement pas de collecter les ions négatifs, repoussés tout comme les électrons par une polarisation négative d'environ -60 V.

L'évolution temporelle du flux d'ions dans les plasmas de CH₃F/O₂/He et les plasmas de CH₃F pur étant très similaire, nous pouvons supposer que la composition du flux d'ions de notre procédé de gravure AMAT est dominée par l'ionisation des molécules de CH₃F et de leurs produits de dissociation. Pendant le temps ON, l'augmentation du flux d'ions dépend fortement du rapport cyclique, l'état quasi-stationnaire étant atteint uniquement pour les rapports cycliques supérieurs à 50%. De ce fait, le flux d'ions intégré pendant le temps ON (dose d'ions énergétiques) pour les rapports cycliques de 20% et 10% représentent seulement 6,4% et 1,6% de la dose d'ions mesurée en plasma continu CW. En outre, la dose d'ions mesurée pendant le temps OFF et le temps ON du plasma CH₃F/O₂/He pulsé à 20% sont comparables, et la dose d'ions intégrée pendant le temps OFF est 3,6 fois plus élevée que la dose d'ions mesurée pendant le temps ON pour un rapport cyclique de 10%. Proportionnellement, la dose d'ions peu énergétiques atteignant le substrat sera donc plus importante que la dose d'ions énergétiques accélérés par la polarisation du substrat pendant le temps ON du pulse plasma.

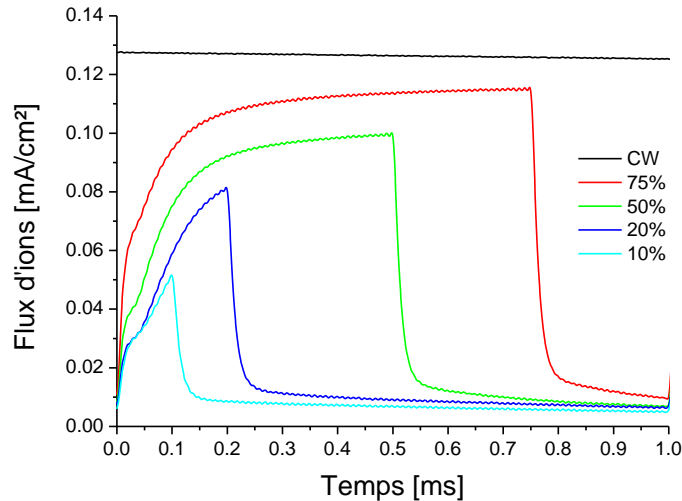


Figure IV.7. Variation temporelle du flux d'ions mesuré pendant une période dans des plasmas de CH₃F/O₂/He pulsés à 1 kHz opérés avec une puissance bias de 75 W_b.

La Figure IV.7 présente l'évolution temporelle des flux d'ions mesurés dans des plasmas de CH₃F/O₂/He correspondant au procédé AMAT (100/70/85 sccm, 20 mTorr, 500 W_s) opérés cette fois avec une puissance de polarisation du substrat de 75 W_b. Contrairement à l'hypothèse selon laquelle le flux d'ions n'est pas affecté par la puissance de polarisation, les flux d'ions mesurés sur la Figure IV.7 sont légèrement plus importants que sans polarisation appliquée au substrat. Pour les plasmas pulsés avec des rapports cycliques de 50%, 75% et en plasma continu, l'augmentation du flux d'ions pendant le temps ON est d'environ 8%. Pour les rapports cycliques faibles, l'augmentation du flux

d'ions pendant le temps ON est plus rapide lorsque la polarisation est appliquée au substrat, avec un temps de montée quasiment identique pour les plasmas pulsés à 20% et 10%. En conséquence, le flux d'ions mesuré à la fin du temps ON augmente de 37% et de 89% pour les rapports cycliques de 20% et 10% respectivement, lorsque le substrat est polarisé avec une puissance de 75 W_b. Ceci se traduit par une augmentation significative de la dose d'ions énergétiques atteignant le substrat pendant le temps ON de la modulation plasma.

La Figure IV.8 présente pour des plasmas de CH₃F et pour des plasmas CH₃F/O₂/He pulsés à 1 kHz le flux d'ions intégré pendant une période complète de 1 ms ou pendant le temps ON uniquement, ceci pour différents rapports cycliques. Les plasmas CH₃F/O₂/He correspondent au procédé AMAT, qui sont dans nos expériences soit non-polarisés (Fig. IV.6) soit polarisés à 75 W_b (Fig. IV.7). La dose d'ions est tracée en échelle logarithmique pour mettre en évidence la différence entre le flux d'ions intégré sur toute la période de la modulation plasma et le flux d'ions intégré uniquement sur le temps ON, spécialement pour les faibles rapports cycliques où les valeurs sont peu élevées et la différence très significative.

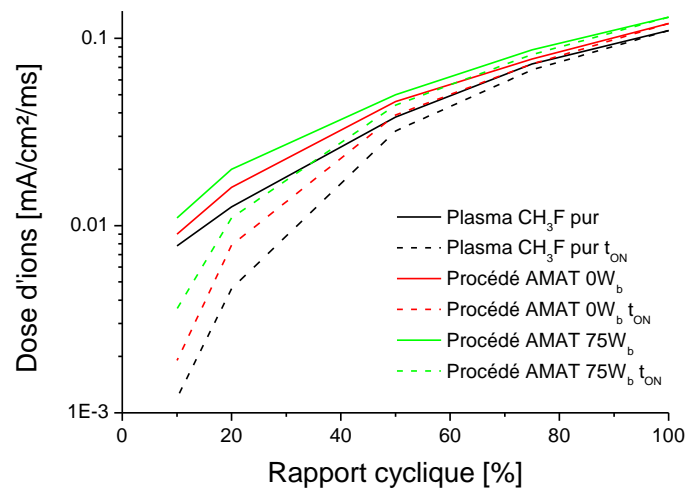


Figure IV.8. Flux d'ions intégré pendant une période complète ou pendant le temps ON seul dans des plasmas de CH₃F pur et de CH₃F/O₂/He (non polarisé et polarisé à 75 W_b) pulsés à 1 kHz.

Comme évoqué plus haut, le flux d'ions des plasmas pulsés à un rapport cyclique de 50% ou plus est dominé par le flux d'ions du temps ON car celui-ci a le temps d'atteindre une valeur quasi-stationnaire dans ces conditions de modulation plasma. En conséquence, la différence entre le flux d'ions intégré sur le temps ON et sur la période complète est faible. On mesure en revanche une différence significative pour les faibles rapports cycliques (20% et 10%) correspondant au flux d'ions collecté par la sonde pendant le temps OFF. Dans les plasmas pulsés de CH₃F/O₂/He, l'application d'une puissance de polarisation de 75 W_b au substrat entraîne une augmentation notable du flux d'ions pendant le temps ON, mais pour un rapport cyclique de 10%, le flux d'ions intégré pendant le temps OFF reste deux fois plus important que le flux d'ions intégré pendant le temps ON. En conséquence, le procédé AMAT pulsé à 1 kHz avec un rapport cyclique de 10% permet de bombarder la surface du silicium avec deux fois plus d'ions peu énergétiques que d'ions énergétiques responsables des dégâts causés au substrat.

Il faut toutefois noter que la sonde de flux d'ions se situe au niveau de la paroi du réacteur, ce qui implique que le flux d'ions mesuré peut être différent de celui atteignant réellement le

substrat pendant le procédé de gravure. De plus pour des rapports cycliques faibles, la transmission au plasma de la puissance de polarisation pendant le temps ON s'effectue sur une faible densité d'ions. Cela implique que puisque le produit $P_{bias} \approx \Gamma_i \cdot E_i$ est conservé, l'énergie des ions pendant le temps ON doit être très supérieure à l'énergie des ions en plasma continu. [Brihoum2013]

Pour le procédé AMAT de référence en plasma continu CW, avec une puissance de polarisation de 75W_b, nous mesurons une distribution en énergie des ions centrée vers 200 eV. Lorsque le plasma est pulsé avec un rapport cyclique de 10%, le flux d'ions pendant le temps ON est environ 3 fois inférieur au flux d'ions mesuré en CW (0.04 mA/cm² contre 0.12 mA/cm² respectivement). En conséquence, l'énergie des ions accélérés pendant le temps ON dans le procédé AMAT pulsé à 10% devrait être d'environ 600 eV. Pendant le temps OFF, les ions ne sont plus accélérés dans la gaine et leur énergie tombe alors à quelques eV.

Toutefois, les mesures de vitesse de gravure du nitrure et de la consommation de silicium de la [partie IV.I](#) ne semblent pas indiquer un impact majeur de ces ions de haute énergie. En effet, la vitesse de gravure du nitrure en temps compensé, c'est-à-dire rapportée à la vitesse de gravure pendant le temps ON, ne montre pas d'augmentation significative lorsque le plasma est pulsé à un faible rapport cyclique. Quant à la consommation de silicium, elle diminue avec le rapport cyclique alors que nous avons démontré dans le [chapitre III](#) qu'elle augmente avec l'énergie des ions dans des plasmas continus de CH₃F/O₂/He. Tous ces résultats tendent donc à montrer que l'effet principal de la modulation en impulsions courtes des plasmas de CH₃F/O₂/He étudiés dans cette thèse est la réduction de la dose d'ions énergétiques du procédé de gravure. Il est toutefois possible qu'un dépôt d'espèces assisté par les ions de faibles énergies se forme pendant le temps OFF et que ce dépôt permette de minimiser l'impact des ions énergétiques du temps ON.

Nous allons donc nous intéresser dans la partie suivante à la gravure d'espaceurs de nitrure par des plasmas pulsés synchronisés de CH₃F/O₂/He. L'étude des profils des espaceurs et de la composition de la surface du silicium après la gravure nous indiquera si le gain mesuré en termes de consommation de silicium et de réduction de la dose d'ions énergétiques réduit les dommages générés lors de la gravure par les procédés de l'état de l'art.

II. Impact de la modulation du plasma sur la gravure des espaceurs de Si₃N₄

II.1. Profil des espaceurs et état de surface du silicium en plasma pulsé synchronisé

D'après les résultats présentés dans la partie précédente, la modulation du plasma en impulsions courtes devrait réduire les défauts de gravure causés par les ions grâce à la diminution de la dose d'ions énergétiques. Toutefois, le procédé de gravure des espaceurs nécessite non seulement une consommation de silicium faible mais aussi une anisotropie de gravure élevée pour permettre la réalisation d'espaceurs au profil droit, avec un pied de largeur la plus faible possible. Or dans les procédés de gravure classiques, ce sont précisément les ions énergétiques qui contrôlent cette

anisotropie. C'est pourquoi il est indispensable d'étudier l'effet de la modulation du plasma sur le profil d'espaceurs de Si₃N₄ gravés en plasmas pulsés synchronisés.

Les images STEM de la Figure IV.9 présentent les profils d'espaceurs gravés par des plasmas de CH₃F/O₂/He correspondant au procédé AMAT (100/70/85 sccm, 20 mTorr, 500 W_s, 75 W_b), en plasma continu et pour des plasmas pulsés à 1 kHz de rapport cyclique 20% et 10%, sur substrat FDSOI. Les temps de gravure ont été calculés à partir des vitesses de gravure du nitrure, et aucun temps de surgravure (ou *overetch*) n'a été ajouté : 17 s en plasma continu, 88 s et 235 s en plasma pulsé à 20% et 10% respectivement. Le suivi de l'émission optique du plasma, plus précisément de la raie d'émission de longueur d'onde 387 nm correspondant à la désexcitation du produit de gravure CN (transition B²Σ → A²Π) [Pearse1976], a permis de valider ces temps de gravure.

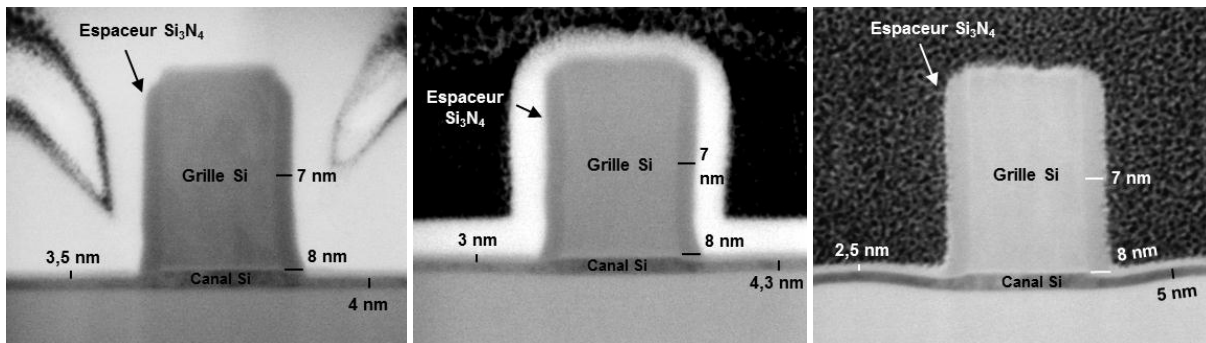


Figure IV.9. Images STEM montrant des espaceurs de Si₃N₄ sur substrat FDSOI gravés par un plasma de CH₃F/O₂/He (a) continu et pulsé à 1 kHz à un rapport cyclique (b) de 20% et (c) de 10%.

Sur la Figure IV.9, les espaceurs se situent de chaque côté d'une grille simplifiée de silicium poly-cristallin qui a été gravée lors d'une étape précédente. Le procédé de gravure grille utilisé dans cette étude n'étant pas optimisé pour la fabrication de transistor sur substrat FDSOI, celui-ci a déjà consommé 2 nm de silicium : l'épaisseur mesurée sous la grille est de 7,5 nm alors que l'épaisseur de silicium mesurée sous l'espaceur est réduite à 5,5 nm. En effet, l'épaisseur de silicium sous l'espaceur correspond à celle présente au moment du dépôt de la couche mince de Si₃N₄, et servira donc de référence pour évaluer la consommation de silicium dans les zones sources/drains (S/D) lors de la gravure des espaceurs.

Sur la Figure IV.9.a, après la gravure des espaceurs par le plasma CH₃F/O₂/He continu, nous mesurons une épaisseur de silicium restante de 4 nm dans les zones S/D, surmontée d'une couche de 3,5 nm d'épaisseur que l'on identifie comme étant la couche oxydée mesurée par XPS. Sur les Figures IV.9.b-c, l'épaisseur de la couche mince de silicium mesurée dans les zones S/D après gravure des espaceurs par des plasmas CH₃F/O₂/He pulsés à des rapports cycliques de 20% et 10% augmente pour atteindre 4,3 nm et 5 nm respectivement. Ces valeurs correspondent à des consommations de silicium de 1,2 nm et 0,5 nm alors que la consommation de silicium mesuré après la gravure des espaceurs par le plasma continu de CH₃F/O₂/He est de 1,5 nm. En parallèle, nous mesurons une diminution de l'épaisseur de la couche oxydée de 3,5 nm en plasma continu à 3 nm et 2,5 nm pour les plasmas pulsés à 20% et 10% de rapport cyclique respectivement, ce qui est en accord avec l'évolution de l'épaisseur oxydée mesurée par AR-XPS en Figure IV.10. Nous pouvons remarquer que l'épaisseur de la couche de silicium oxydée par le plasma continu et par le plasma pulsé à 20% correspond à 2,3 fois l'épaisseur de silicium consommée (facteur de 2,2 pour un oxyde thermique),

alors que ce n'est plus vérifié pour l'oxyde généré par le plasma pulsé à 10%. Cette particularité sera discutée dans le [chapitre V](#).

Nous pouvons également noter sur la [Figure IV.9](#) que la forme des espaceurs de Si₃N₄ est modifiée lorsque les conditions pulsées sont utilisées. Alors que le haut des espaceurs gravés par le procédé plasma continu présente une facette notable, il est plus arrondi lorsque l'on pulse le plasma à 1 kHz avec des rapports cycliques de 20% et 10%. Cette modification du profil des espaceurs est en accord avec la réduction de la dose d'ions énergétiques comparée au plasma continu. En effet, le facetage des motifs est principalement causé par le bombardement ionique. Lorsque le sommet des espaceurs est plus arrondi, il offre une meilleure protection de la grille lors des étapes suivantes de la fabrication du transistor, notamment les étapes de gravure pour la réalisation des contacts en zones sources/drains.

Pour finir, nous mesurons pour toutes les conditions plasmas un CD latéral des espaceurs d'environ 7 nm, et un pied au bas des espaceurs de 1 nm pour toutes les conditions plasmas. En d'autres termes, la réduction de la dose d'ions énergétiques dans les plasmas pulsés synchronisés permet de réduire la consommation de silicium et d'améliorer le haut du profil des espaceurs sans pour autant augmenter la largeur du pied au bas de l'espaceur. Les ions énergétiques accélérés pendant le temps ON permettent donc une gravure efficace et anisotrope de la couche mince de nitrure, alors que les ions de faibles énergies de la post-décharge dont le flux est plus important à faible rapport cyclique génèrent une oxydation réduite du silicium. Il est également probable que les ions de faible énergie qui bombardent le substrat pendant le temps OFF contribuent à former une passivation du silicium suffisamment efficace pour minimiser l'impact des ions de forte énergie qui bombardent le substrat pendant le temps ON.

La [Figure IV.10](#) présente la composition atomique mesurée par AR-XPS après exposition de substrats de silicium au plasma de CH₃F/O₂/He continu et à des plasmas pulsés à 1 kHz avec des rapports cycliques de 20% et 10%. Pour les trois conditions plasmas, nous mesurons à la surface du substrat de silicium une couche oxydée de type SiO_xF_y représentée par les composantes d'oxygène, de fluor, et Si (-OF). Une composante de carbone C-Si correspondant au carbone implanté dans le substrat par le plasma de gravure est également détectée pour toutes les conditions plasmas à l'interface SiO_xF_y/Si, bien que très faible dans le cas du plasma pulsé à 10%. Lorsque le plasma CH₃F/O₂/He est pulsé à 1 kHz avec des rapports cycliques de 20% et 10%, l'épaisseur de la couche oxydée mesurée par AR-XPS est réduite à 3,6 nm et 3,2 nm respectivement, alors qu'elle est de 4,2 nm en plasma continu. Cette épaisseur est mesurée à mi-hauteur de la pente de la composante Si-Si correspondant au substrat de silicium et ne peut en aucun cas être utilisée comme mesure d'épaisseur absolue. Toutefois, la diminution relative d'épaisseur de la couche oxydée observée sur la [Figure IV.10](#) par AR-XPS est en accord avec la variation d'épaisseur mesurée sur les coupes STEM de la [Figure IV.9](#).

Les résultats présentés en [Figure IV.10](#) nous montrent donc la diminution de l'épaisseur de silicium oxydée pour des plasmas pulsés à faible rapport cyclique, comparé au plasma continu. Ces résultats sont également en accord avec les mesures ellipsométriques de la [Figure IV.2](#) qui montraient la réduction de la consommation du silicium dans le régime de passivation par oxydation. Toutefois pour ces analyses par ellipsométrie, les substrats de silicium ont été exposés aux plasmas

de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ pendant des temps relativement longs. Or pour la gravure des espaceurs présentés en Figure IV.9, le temps des procédés a été calculé pour graver la couche mince de 9 nm de Si_3N_4 , et aucun temps de surgravure n'a été ajouté. Malgré ces différences notables des temps d'exposition du silicium au plasma de gravure, on note sur la Figure IV.9 une épaisseur de silicium oxydée significative dès l'atterrissage du plasma sur le silicium dans les zones sources/drains. Ce résultat montre que l'oxydation du silicium s'opère très rapidement après la gravure complète de la couche mince de nitrure, voire même avant l'atterrissage du plasma de gravure sur la surface de silicium à la fin de la gravure de la couche mince de Si_3N_4 .

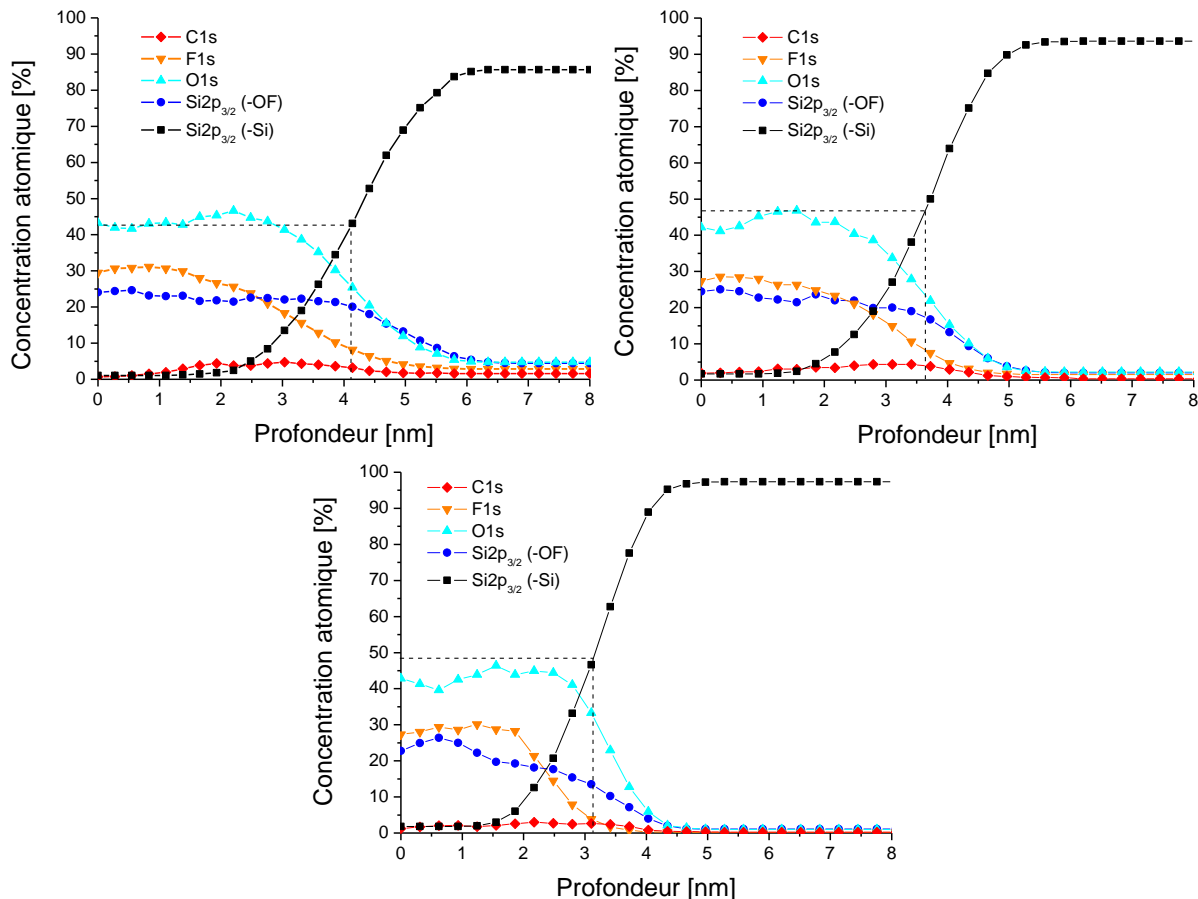


Figure IV.10. Composition atomique mesurée par AR-XPS du silicium après exposition à des plasmas de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ (a) en continu, et pulsé à 1 kHz à un rapport cyclique (b) de 20% et (c) de 10%.

En effet, l'oxydation du silicium à travers une couche mince de SiO_2 par des chemins de diffusion générés par le bombardement ionique dans l'oxyde mince a déjà été rapportée dans la littérature. La diminution de ce mécanisme d'oxydation du silicium a été démontrée par *Petit-Etienne et al.* dans des plasmas pulsés synchronisés de $\text{HBr}/\text{O}_2/\text{Ar}$. [Petit-Etienne2010] L'explication avancée est la diminution de l'énergie moyenne des ions responsables de dégâts induits et donc de chemins de diffusion dans la couche mince de SiO_2 , et la réduction de la concentration en radicaux issus de la dissociation des molécules de HBr et O_2 dans les plasmas pulsés à 5 kHz et un rapport cyclique de 20%. Dans le cas de la gravure des espaceurs de Si_3N_4 , il est probable que l'oxydation du silicium démarre avant même que la couche mince de nitrure ne soit complètement gravée, ce qui permet au silicium d'être déjà partiellement passivé lors de l'atterrissage du plasma de gravure sur le silicium dans les zones sources/drains.

Sur la [Figure IV.10](#), nous mesurons également des liaisons C-Si à l'interface SiO_xF_y/Si correspondant à du carbone implanté dans le substrat de silicium pendant le procédé de gravure. Le spectre du carbone mesuré par XPS après exposition du silicium au plasma CH₃F/O₂/He continu et pulsé à 1 kHz avec un rapport cyclique de 10% est présenté en [Figure IV.11](#). L'outil d'analyse XPS étant relié au réacteur de gravure par une chambre de transfert sous vide, les substrats de silicium n'ont pas été exposés à l'air et n'ont donc pas subi de contamination carbonée. De ce fait, aucune normalisation des spectres XPS du carbone n'a été nécessaire.

La quantité de carbone totale obtenue après le plasma CH₃F/O₂/He pulsé à 10% de rapport cyclique montre une diminution significative comparée au procédé en plasma continu. Plus important, le niveau de liaisons C-Si mesurées à l'énergie de liaison de 283,7 eV est divisé par un facteur 2 lorsque le plasma est pulsé à 1 kHz avec un rapport cyclique de 10%. Or nous avons démontré dans le [chapitre III](#) que le niveau de carbone implanté lors du procédé de gravure des espaceurs est corrélé à l'énergie des ions bombardant le substrat. [Blanc2014] Ces résultats démontrent une nouvelle fois la diminution de l'énergie moyenne des ions dans un plasma pulsé à un faible rapport cyclique, ce qui réduit l'implantation de carbone dans le substrat de silicium.

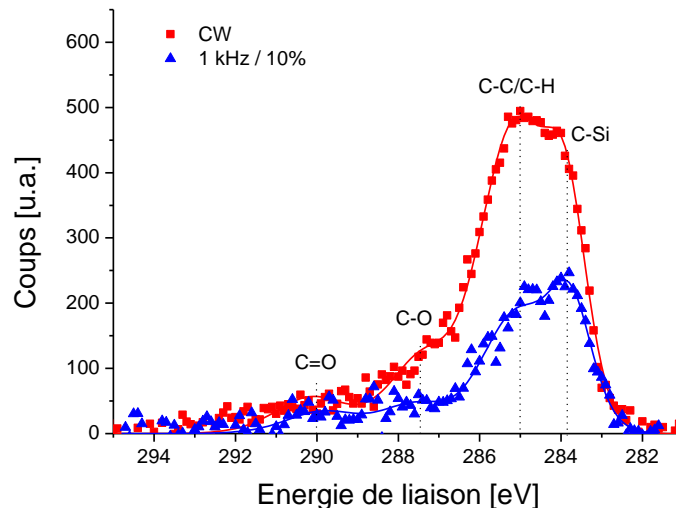


Figure IV.11. Spectre du carbone mesuré par XPS après exposition du silicium à un plasma de CH₃F/O₂/He continu et un plasma pulsé à 1 kHz avec un rapport cyclique de 10%.

Dans ces conditions où la modulation plasma permet de générer un faible flux d'ions, les ions accélérés pendant le temps ON du pulse plasma peuvent atteindre théoriquement de fortes énergies (plusieurs centaines d'eV). Or nos résultats ne mettent pas en évidence de dommages du substrat pas les éventuels ions de forte énergie générés dans le plasma de CH₃F/O₂/He pulsé à une fréquence de 1 kHz et un rapport cyclique de 10% qui génère le plus faible flux d'ions. L'épaisseur de silicium oxydée plus faible, le niveau de carbone implanté réduit, et le haut de l'espaceur moins facetté semble indiquer une diminution moyenne de l'énergie des ions. Cependant, on ne peut négliger les phénomènes de passivation se produisant pendant le temps OFF. Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, il est possible que les ions de faible énergie qui bombardent le substrat pendant le temps OFF contribuent à protéger la surface du silicium et le sommet des espaceurs. Si c'est le cas, cette couche de passivation peut alors minimiser l'impact des ions très énergétiques qui bombardent le substrat pendant le temps ON de la gravure en plasma pulsé et donc masquer ou minimiser d'éventuels dégâts.

En termes de consommation de silicium par le plasma CH₃F/O₂/He de référence, le meilleur résultat est obtenu lorsque le plasma est pulsé à un rapport cyclique de 10% : on mesure alors une consommation de 0,5 nm (1,5 nm en plasma continu).

Nous avons également démontré dans le [chapitre III](#) que le niveau de liaisons C-Si mesuré par XPS après la gravure des espaceurs de Si₃N₄ est corrélé à l'épaisseur de silicium déposée par épitaxie dans les zones sources/drains lors de la fabrication de transistor sur substrat FDSOI. [Blanc2014] La réduction du niveau de liaisons C-Si avec la modulation du plasma en impulsions courtes est donc un avantage du point de vue industriel, car elle permet d'obtenir la croissance de silicium désirée avec moins d'étapes de traitement plasma post-gravure.

En conclusion, la gravure des espaceurs par le procédé AMAT pulsé à 1 kHz et un rapport cyclique de 10% présentent des avantages significatifs. Il faut toutefois garder à l'esprit que le temps de gravure est multiplié au moins par un facteur 10 (couche mince de nitrure gravée pendant le temps ON), ce qui peut avoir un effet notable sur une autre dimension critique : le CD latéral de l'espaceur.

II.2. Oxydation latérale des flancs d'espaceurs dans les plasmas pulsés synchronisés de CH₃F/O₂/He

Lors d'études complémentaires sur le procédé AMAT pulsé à 1 kHz de rapport cyclique 10%, un autre phénomène a été révélé après une étape de gravure chimique par solution d'acide fluorhydrique (HF) couramment utilisée avant le procédé de croissance de silicium par épitaxie. Cette étape permet de retirer la couche d'oxyde présente au-dessus du silicium, ce qui peut également éliminer d'autres contaminants de surface par effet de *lift-off*, et génère une passivation de surface du silicium par des liaisons Si-H [Fenner1989, Higashi1990]. Or le nitrure de silicium est lui aussi gravé par ce type de chimie, mais plus lentement que l'oxyde, ce qui induit une diminution du CD latéral des espaceurs.

Typiquement, avec une solution de HF 1% dilué dans l'eau, le Si₃N₄ déposé par PE-ALD à 630°C (matériau utilisé pour les espaceurs du nœud 28 nm sur substrat FDSOI) est gravé à une vitesse d'environ 15 Å/min mesurée par ellipsométrie. Par ailleurs, le SiO₂ thermique (réalisé dans un four à haute température) est gravé par cette même solution de HF 1% à environ 60 Å/min. Le rapport de vitesse de gravure entre le SiO₂ et le Si₃N₄ est donc d'un facteur 4 ce qui représente une sélectivité relativement faible pour une gravure chimique. Cependant, la couche oxydée par le plasma de gravure dans les zones sources/drains étant probablement moins dense qu'un oxyde thermique (le rapport épaisseur d'oxyde sur silicium consommé étant plus grand que 2,2), nous pouvons supposer que celle-ci sera gravé plus vite qu'un oxyde thermique par la solution de HF.

Pour vérifier l'impact de la gravure chimique en solution HF sur le CD latéral, nous avons donc exposé des espaceurs gravés par le procédé AMAT en plasma continu pendant 17 s et des espaceurs gravés par le même plasma CH₃F/O₂/He pulsé à 1 kHz 10% pendant 235 s à une solution de HF 1% pendant 20 s (20 Å d'oxyde thermique gravé).

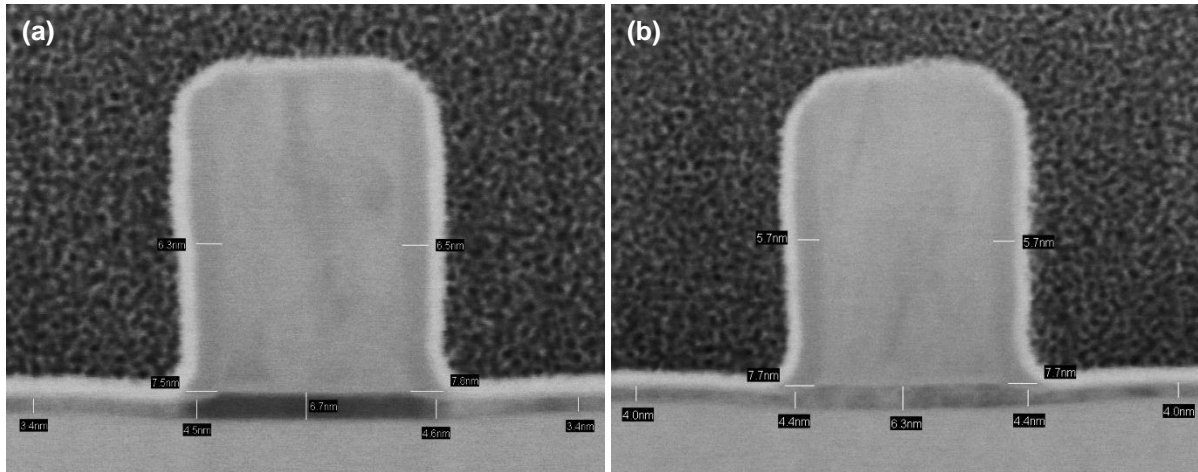


Figure IV.12. Images STEM montrant des espaceurs de Si₃N₄ après gravure par un plasma CH₃F/O₂/He (a) continu et (b) pulsé à 1 kHz et 10% (rapport de débit 1,43) après gravure humide HF 1% 20 s.

La Figure IV.12 présente les coupes STEM réalisées après gravure par plasma des espaceurs et gravure chimique par la solution de HF 1%. Sur la Figure IV.12.a correspondant au plasma continu suivi de la gravure en solution HF, nous mesurons un CD latéral d'espaceur de 6,4 nm, et un CD en bas d'espaceur d'environ 7,7 nm. Avant l'étape de gravure chimique par HF, le CD latéral était de 7 nm et le CD en bas d'espaceur était d'environ 8 nm (plus difficile à mesurer en raison d'un léger pied sur la grille). En d'autres termes, l'exposition à une solution de HF 1% a causé une gravure latérale des espaceurs de 0,5 nm en moyenne, ce qui est en accord avec la vitesse de gravure du nitrure mesurée par ellipsométrie qui est de 15 Å/min. Sur la Figure IV.12.b correspondant au plasma pulsé à un rapport cyclique de 10% suivi de la gravure chimique en solution HF, le CD latéral des espaceurs est réduit à 5,7 nm soit une gravure latérale par la solution de HF de 1,3 nm. Quant au CD en bas d'espaceur, il est mesuré à environ 7,7 nm comme pour les espaceurs gravés par le plasma continu de CH₃F/O₂/He.

Lorsque les espaceurs sont gravés par le plasma modulé à 1 kHz et 10%, la consommation latérale des espaceurs augmente lors de l'exposition à une solution de HF 1% alors que le bas de l'espaceur n'est que peu gravé chimiquement, ce qui accentue l'effet de pied : 2 nm contre 1,3 nm lorsque les espaceurs sont gravés par le plasma continu. Cette réduction du CD latéral des espaceurs limite la protection de la grille pendant les étapes suivantes de la fabrication du transistor et peut également détériorer ses propriétés électriques (effet capacitif entre les contacts et la grille). De plus, on peut noter que le haut des espaceurs gravés par le plasma pulsé à 10% et soumis à la solution de HF 1% est plus érodé qu'avant l'étape de gravure chimique et ne protège plus du tout le haut de la grille.

L'oxyde étant gravé plus vite par la solution de HF 1% que le nitrure, nous pouvons faire l'hypothèse que cet effet est dû à une oxydation du flanc des espaceurs (et du haut) lors du procédé de gravure pulsé synchronisé. En effet, ce procédé est beaucoup plus long que le procédé de gravure en plasma continu (253 s contre 17 s respectivement) car la couche mince de nitrure n'est gravée que pendant les temps ON du plasma modulé en impulsions courtes. Nous avons montré dans la partie I que l'évolution des vitesses de gravure du nitrure en fonction du rapport [CH₃F]/[O₂] est décalé vers les plus grandes valeurs de concentration de CH₃F lorsque le plasma est pulsé à un rapport cyclique de 10%. Ceci explique la différence entre la vitesse de gravure du nitrure en plasma

continu mesuré à 32 nm/min et la vitesse de gravure du nitrure (compensée en temps) de 23 nm/min en plasma pulsé à 10%, pour le rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de référence de 1,43 du procédé AMAT.

Bien que le taux de dissociation des molécules de CH_3F et de O_2 diminue avec la réduction du rapport cyclique [Bodart2011], le temps d'exposition du flanc des espaceurs au radicaux du plasma de gravure augmente très largement (temps OFF de 90%) ce qui entraîne une oxydation plus importante de la couche mince de nitrure par diffusion de radicaux O. Si notre hypothèse est valide, une solution simple pour pallier cette oxydation excessive des flancs par le plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ est d'augmenter le rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$, ce qui aura pour effet de réduire la concentration de radicaux O dans le plasma, d'augmenter la vitesse de gravure du nitrure et donc de diminuer le temps du procédé.

Nous avons donc choisi de réaliser l'expérience suivante avec un plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ pulsé à 1 kHz et 10% dont le rapport des débits $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ est de 2,25. En effet, dans ces conditions plasmas, les mesures ellipsométriques donnent une vitesse de gravure du nitrure maximale de 36 nm/min ce qui réduit le temps de gravure à 150 s, et une consommation de silicium par oxydation minimale (18 Å). La Figure IV.13 présente les coupes STEM effectuées après gravure des espaceurs par le plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ pulsé à 1 kHz et 10% (rapport 2,25) et après la gravure chimique dans une solution de HF 1% pendant 20 s.

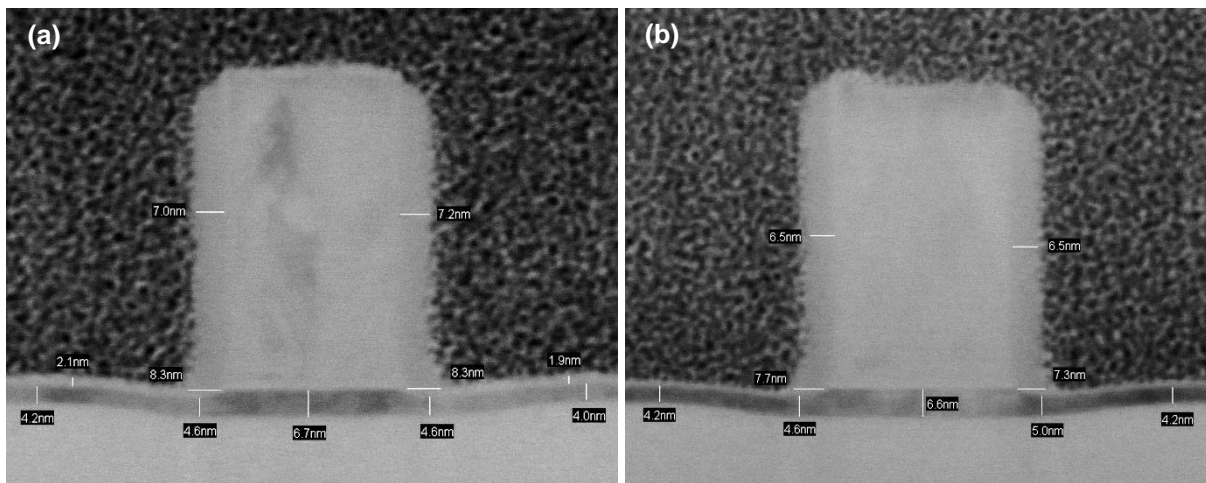


Figure IV.13. Images STEM montrant des espaceurs de Si₃N₄ (a) après gravure par un plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ rapport de débit 2,25 pulsé à 1 kHz et 10% et (b) après gravure humide HF 1% 20 s.

Sur la Figure IV.13.a, juste après gravure des espaceurs, nous mesurons un CD latéral d'environ 7 nm, un CD en bas d'espaceur de 8,3 nm ce qui correspond à un pied de 1,3 nm, et une consommation de silicium d'environ 0,5 nm. Ces valeurs sont quasiment identiques à celles mesurées après gravure des espaceurs par un plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ ayant un rapport de débits $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 1,43. En outre, nous mesurons une couche oxydée d'environ 2 nm d'épaisseur dans les zones sources/drains alors qu'elle était de 2,5 nm après gravure par le plasma ayant un rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 1,43, et ceci pour la même consommation de silicium. Cette différence peut être attribuée à l'incertitude de mesure sur les coupes STEM ($\pm 0,2$ nm) mais elle peut également être due à la diminution de l'oxydation de surface du nitrure, qui semble participer à la formation de la couche de passivation d'oxyde à la surface du silicium dans les zones sources/drains (cf Chapitre V). Pour finir,

on observe pour cette condition plasma que le haut de l'espaceur a sur la [Figure IV.13.a](#) une forme arrondie.

Après exposition de l'échantillon à une solution de HF 1% pendant 20 s ([Fig.IV.13.b](#)), nous mesurons un CD latéral de 6,5 nm et un CD en bas de l'espaceur de 7,7 nm (moyenné sur d'autres mesures STEM). La consommation de silicium est quant à elle inchangée puisque l'acide fluorhydrique ne grave pas le silicium. Les valeurs de CD sont très proches des mesures faites sur les espaceurs gravés par le plasma continu de rapport $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ 1,43, après exposition à la solution de HF 1%. Nous pouvons donc en conclure qu'en modifiant la chimie du plasma de gravure, nous avons réduit l'oxydation des flancs des espaceurs ce qui a permis de limiter la gravure latérale des espaceurs par la solution de HF. Nous en déduisons que l'augmentation du rapport de débit $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ de 1,43 à 2,25 a entraîné la diminution de la concentration en radicaux O dans le plasma responsables de l'oxydation chimique du nitrure par diffusion. De plus, l'accroissement de la vitesse de gravure du nitrure permet une réduction du temps de procédé, ce qui limite le temps d'exposition des flancs des espaceurs au plasma et donc leur oxydation. La consommation de silicium reste inchangée malgré la modification de la chimie du plasma (appauvrissement en oxygène), ce qui indique que la passivation du silicium par oxydation est similaire pour les deux conditions de mélanges gazeux. Ceci confirme que dans le régime d'oxydation, la profondeur d'oxydation est seulement corrélée à l'énergie des ions, comme le montrent les mesures de consommation de silicium par ellipsométrie ([Fig. IV.2](#)).

En conclusion, les résultats de ce chapitre montrent qu'il est possible de diminuer la consommation de silicium en modulant le plasma en impulsions courtes, jusqu'à une valeur minimale de 0,5 nm pour un plasma de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ pulsé à une fréquence de 1 kHz et un rapport cyclique de 10% grâce, à la réduction de la dose d'ions énergétiques atteignant le substrat. Dans ces conditions de modulation plasma, le temps de procédé considérablement plus long qu'en plasma continu, ainsi que la modification du rapport des concentrations en radicaux issus de la dissociation du CH_3F et de l'oxygène, génèrent une oxydation des flancs des espaceurs donnant lieu à une perte de CD latéral. En enrichissant la phase gazeuse en CH_3F , il est possible de pallier à cet effet et ainsi d'obtenir une consommation de silicium minimale et des dimensions critiques acceptables.

Pour ce procédé de gravure basé sur une chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$, l'arrêt de la gravure sur le silicium est effectué par la création d'une couche oxydée à sa surface. Avec ce type de passivation, une consommation de silicium même minimale est inévitable puisque la création de la couche d'arrêt se fait par l'oxydation du substrat. Si l'on veut éviter toute consommation du substrat de silicium dans les zones sources/drains du transistor, la solution présentée dans ce chapitre ne suffit pas et il faut utiliser une approche différente pour créer la couche d'arrêt protégeant le silicium ou plus radicalement un autre mécanisme pour la gravure de la couche mince de nitrure. Le chapitre suivant introduit deux solutions alternatives aux procédés exposés précédemment.

Bibliographie du chapitre IV

- [Bodart2011] P. Bodart, M. Brihoum, G. Cunge, O. Joubert and N. Sadeghi, "Analysis of pulsed high-density HBr and Cl₂ plasmas: Impact of the pulsing parameters on the radical densities", J. Appl. Phys. 110, 113302 (2011)
- [Cunge2012] G. Cunge, P. Bodart, M. Brihoum, F. Boulard, T. Chevolleau, and N. Sadeghi, "Measurement of free radical kinetics in pulsed plasmas by UV and VUV absorption spectroscopy and by modulated beam mass spectrometry", Plasma Sources Sci. Technol. 21, 024006 (2012)
- [Ashida1995] S. Ashida, C. Lee, and M. A. Lieberman, "Spatially averaged (global) model of time modulated high density argon plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A 13, 2498 (1995)
- [Liebermann1996] M. A. Lieberman, S. Ashida, "Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges", Plasma Sources Sci. Technol. 5, 145 (1996)
- [Brihoum2013] M. Brihoum, G. Cunge, M. Darnon, D. Gahan, O. Joubert and N. St. J. Braithwaite, "Ion flux and ion distribution function measurements in synchronously pulsed inductively coupled plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A 31, 020604 (2013)
- [Darnon2014] M. Darnon, G. Cunge, and N. S. J. Braithwaite, "Time-resolved ion flux, electron temperature and plasma density measurements in a pulsed Ar plasma using a capacitively coupled planar probe", Plasma Sources Sci. Technol. 23, 025002 (2014)
- [Malyshev1999] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, J. I. Colonell, and S. Samukawa, "Dynamics of pulsed-power chlorine plasmas", J. Appl. Phys. 86, 4813 (1999)
- [Subramonium2002] P. Subramonium and M. J. Kushner, "Two-dimensional modeling of long-term transients in inductively coupled plasmas using moderate computational parallelism. I. Ar pulsed plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A 20, 313 (2002)
- [Subramonium2004] P. Subramonium and M. J. Kushner, "Pulsed plasmas as a method to improve uniformity during materials processing", J. Appl. Phys. 96, 82 (2004)
- [Banna2012] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon, and O. Joubert, "Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes", J. Vac. Sci. Technol. A 30, 040801 (2012)
- [Subramonium2001] P. Subramonium and M. J. Kushner, "Pulsed inductively coupled chlorine plasmas in the presence of a substrate bias", Appl. Phys. Lett. 79, 2145 (2001)
- [Edamura2006] M. Edamura, E. C. Benck, and Y. Wang, "Time-resolved measurements of the E-to-H mode transition in electronegative pulse-modulated inductively coupled plasmas", J. Vac. Sci. Technol. A 24, 2151 (2006)
- [Ashida1997] S. Ashida and M. A. Lieberman, "Spatially Averaged (Global) Model of Time Modulated High Density Chlorine Plasmas", Jpn. J. Appl. Phys. 36, 854 (1997)

[Pearse1976] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", Chapman and Hall (1976)

[Petit-Etienne2010] C. Petit-Etienne, M. Darnon, L. Vallier, E. Pargon, G. Cunge, F. Boulard, O. Joubert, S. Banna, and T. Lill, "Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing", J. Vac. Sci. Technol. B 28, 926 (2010)

[Blanc2014] R. Blanc, C. Jenny, S. Lagrasta, F. Leverd, and O. Joubert, "Patterning of silicon nitride for CMOS gate spacer technology. II. Impact of subsilicon surface carbon implantation on epitaxial regrowth", J. Vac. Sci. technol. B 32, 021806 (2014)

[Fenner1989] D. B. Fenner, D. K. Biegelsen, and R. D. Bringans, "Silicon surface passivation by hydrogen termination: A comparative study of preparation methods", J. Appl. Phys. 66, 419 (1989)

[Higashi1990] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, "Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface", Appl. Phys. Lett. 56, 656 (1990)

Chapitre V : Procédés plasmas alternatifs pour la gravure des espaceurs de Si₃N₄

Nous avons montré dans les [chapitres III et IV](#) que l'arrêt de gravure sélectif sur le silicium des zones sources/drains lors de la gravure des espaceurs de nitrure dans des plasmas CH₃F/O₂/He est obtenu soit par la création d'une couche oxydée, soit par le dépôt d'une couche carbonée, selon le rapport [CH₃F]/[O₂]. Les deux types de passivation ont toutefois des inconvénients. La création de la couche d'oxyde s'effectue par l'oxydation directe du substrat de silicium, entraînant ainsi une consommation de silicium qui peut être minimisée par la modulation du plasma en impulsions courtes mais pas éliminée totalement (0,5 nm). D'autre part, le dépôt d'une couche carbonée n'est pas aussi efficace pour protéger le silicium des radicaux fluorés issus du plasma, et la couche déposée sur le flanc des espaceurs génère un pied important.

Pour éliminer la consommation du silicium, il est donc nécessaire de trouver une autre approche pour la création de la couche passivant le silicium, ou bien un tout autre procédé de gravure du Si₃N₄ ne nécessitant pas la formation d'une couche de passivation à la surface du silicium.

I. Ajout d'un gaz contenant du silicium

Dans cette partie, nous étudions une solution permettant de créer une couche de passivation non pas par l'oxydation du substrat de silicium, mais par le dépôt d'une couche d'oxyde formée directement à partir des espèces provenant de la phase gazeuse du plasma. Pour cela, nous ajoutons à la chimie du plasma un gaz contenant du silicium qui peut produire, après dissociation, des radicaux permettant de déposer une couche de type SiO_xF_y à la surface du substrat de silicium. En outre, cette couche d'oxyde déposée ne doit pas entraver la gravure de la couche mince de nitrure avant arrêt sur silicium.

I.1. Ajout de SiCl₄ au procédé FDSOI de STMicroelectronics

Il a été démontré pour différentes applications que les plasmas de SiCl₄ permettent la création de dépôt par des espèces provenant directement de la phase gazeuse. En effet, la dissociation et l'ionisation du SiCl₄ par les collisions électroniques inélastiques génère des radicaux et des ions qui peuvent coller sur des surfaces et ainsi induire la formation d'un dépôt à base de silicium sur les parois du réacteur, [[Cunge2004](#), [Ramos2007](#)] et sur le substrat. [[Bodart2012](#)] En l'absence d'oxygène, le dépôt sera de type SiCl_x avec une concentration de chlore variant suivant les paramètres plasmas (pression, puissance source). Lorsque de l'oxygène est ajouté à la phase gazeuse du plasma, la couche déposée sera alors de type SiO_xCl_y. [[Ramos2007](#), [Bodart2012](#)] Ce type de dépôt est utilisé dans l'industrie pour le conditionnement des parois des réacteurs plasmas, notamment pour les procédés de gravure du silicium (grille, tranchées d'isolation) ou de SiO₂ (masque dur).

Dans le cas particulier d'un procédé de gravure avec arrêt sur silicium, *P. Bodart* a montré la réduction du « Silicon recess » lors de la gravure d'une couche mince d'oxyde de grille HfO₂ par l'ajout de SiCl₄ dans des plasmas de BCl₃/Ar, ainsi que par l'utilisation de plasmas pulsés synchronisés de SiCl₄/Cl₂/Ar. [[Bodart2012](#)] Dans les deux plasmas, l'arrêt de gravure sur la surface de silicium est obtenu par la formation d'une couche SiCl_x déposée par les radicaux produits dans la phase gazeuse

du plasma. De plus, les meilleures conditions de gravure du HfO₂ conduisant à la consommation de silicium la plus faible sont obtenues par l'optimisation de l'épaisseur de la couche SiCl_x en faisant varier soit le débit de SiCl₄ (plasmas BCl₃/Ar) soit le rapport de débits [SiCl₄]/[Cl₂].

Nous avons donc réalisé à STMicroelectronics une expérience où 5 sccm de SiCl₄ ont été ajoutés au procédé FDSOI OE dont le plasma est composé de CH₃F 200 / O₂ 200 / He 100 sccm, et opéré à 90 mTorr / 400 W_s / 8 W_b. Pour rester proche du procédé industriel utilisé à STMicroelectronics, le procédé FDSOI OE a été appliqué pendant 50 s, correspondant à environ 30 s de surgravure sur le silicium. La Figure V.1 présente la coupe STEM réalisée après la gravure des espaceurs par le procédé FDSOI complet (ME + OE avec SiCl₄).

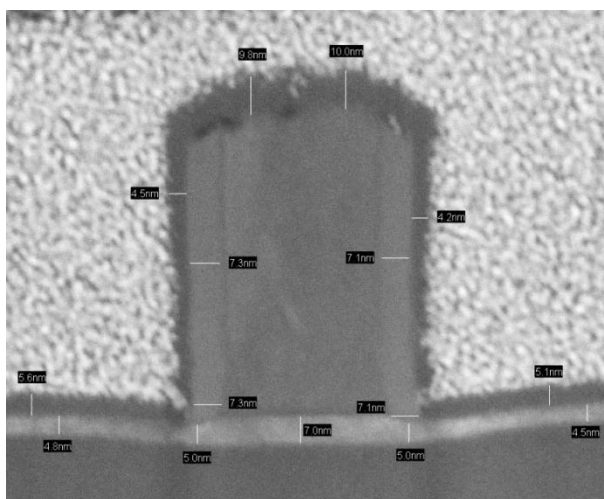


Figure V.1. Coupe STEM réalisée après la gravure des espaceurs de Si₃N₄ par le procédé FDSOI complet : FDSOI ME+ FDSOI OE avec 5 sccm de SiCl₄

La différence majeure avec les images STEM montrées précédemment dans cette thèse est la présence d'un dépôt d'épaisseur significative à la surface du silicium des zones sources/drains, au-dessus de la grille, et sur le flanc des espaceurs. Dans les zones sources/drains, l'épaisseur de la couche déposée est d'environ 5,5 nm, alors qu'elle est plus importante au-dessus de la grille : environ 10 nm. Sur le flanc des espaceurs, l'épaisseur n'est pas homogène : elle apparaît plus importante en haut de l'espaceur avec une valeur maximale de 4,5 nm. La forme de cette couche est typique d'un dépôt réalisé par plasma, avec une épaisseur dépendant de l'angle solide de collection des espèces, et ceci est validé par l'absence de dépôt au pied de l'espaceur. On peut également noter que la couche semble avoir été endommagée par le dépôt de platine de la préparation FIB précédent l'imagerie par STEM, notamment en haut du motif, indiquant probablement un matériau déposé de faible densité.

Nous pouvons mesurer sur la Figure V.1 un CD latéral de 7,2 nm à mi-hauteur ainsi qu'en bas de l'espaceur ce qui signifie que ce procédé de gravure ne génère pas de pied. La consommation de silicium est quant à elle d'environ 0,5 nm, comparable au meilleur résultat obtenu avec un plasma CH₃F/O₂/He pulsé à une fréquence de 1 kHz et un rapport cyclique de 10%. Sans SiCl₄, le procédé FDSOI OE génère un Silicon recess d'environ 1,6 nm après retrait de la couche de passivation par gravure chimique en solution HF (voir Figure V.2, l'espaceur est plus large car le dépôt de Si₃N₄ est de 11 nm au lieu de 9 nm).

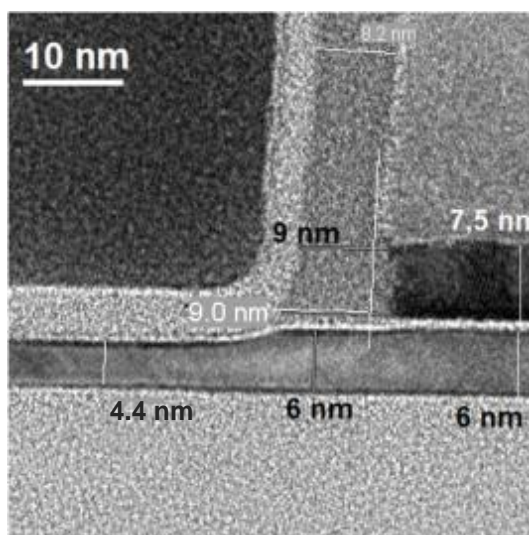


Figure V.2. Coupe TEM réalisée après la gravure des espaceurs de Si₃N₄ par le procédé FDSOI complet :
FDSOI ME+ FDSOI OE sans SiCl₄

L'ajout de seulement 5 sccm de SiCl₄ au plasma du procédé FDSOI OE permet de réduire significativement la consommation de silicium, pour les mêmes conditions plasmas et le même temps de procédé, sans pour autant détériorer le profil des espaceurs. Or dans le [chapitre III](#), nous avons montré que la passivation du silicium par le dépôt d'une couche carbonée dans un plasma de CH₃F/O₂/He ne protège pas efficacement les zones sources/drains (Silicium recess de plus de 2 nm) et génère un large pied en bas de l'espaceur. La couche déposée grâce à l'ajout de SiCl₄ au procédé FDSOI OE permet donc de conserver les avantages d'une passivation de type oxydation. De plus, dans ce plasma opéré à une pression de 90 mTorr et une puissance de polarisation de 8 W_b, l'effet de pied semble être minimisé par une gravure peu anisotrope couplée à l'absence de dépôt en bas de l'espaceur. La [Figure V.3](#) compare la composition atomique mesurée par XPS à la surface du silicium après exposition au procédé FDSOI OE sans SiCl₄ et avec 5 sccm de SiCl₄.

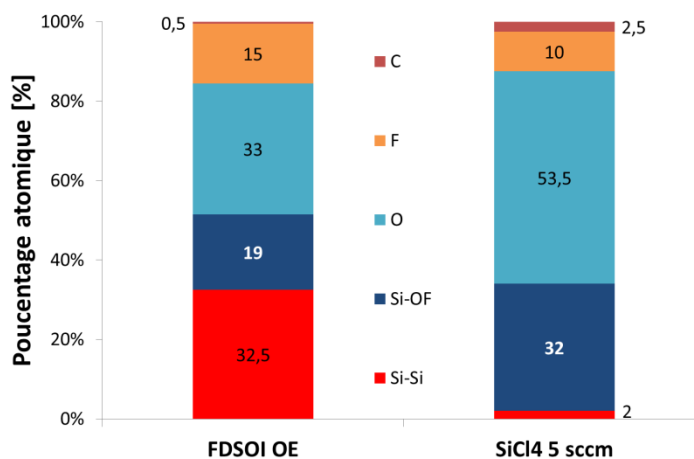


Figure V.3. Composition atomique mesurée par XPS après exposition du silicium au procédé FDSOI OE sans SiCl₄ et avec 5 sccm de SiCl₄

Le silicium exposé au procédé FDSOI OE auquel on a ajouté 5 sccm de SiCl₄ montre une composition de surface largement oxydée représentée par 32% de liaisons Si-OF, 53% d'oxygène et 10% de fluor. Cette couche est proportionnellement plus pauvre en fluor que la couche de type

SiO_xF_y mesurée après exposition du silicium au procédé FDSOI OE de référence. De plus, seul 2% de la composition totale mesurée par XPS est représentée par des liaisons Si-Si correspondant au substrat de silicium, ce qui est cohérent avec une couche de surface épaisse (7~8 nm). On remarque également dans cette composition qu'aucune trace de chlore n'est mesurée.

La couche de surface mesurée par XPS à la surface du silicium après exposition au procédé FDSOI OE contenant 5 sccm de SiCl₄ est donc de type SiO_xF_y et ne contient pas de chlore. Nous pouvons en déduire que le dépôt de cette couche s'effectue soit pas le collage de radicaux SiCl_x qui sont ensuite oxydés par les radicaux O du plasma, soit par la formation en phase gazeuse de radicaux SiO_xF_y qui viennent ensuite se déposer sur les surfaces. En effet, le procédé FDSOI OE étant opéré à une pression relativement élevée (90 mTorr), nous pouvons supposer que des réactions peuvent avoir lieu en phase gazeuse.

Suite à l'identification de la nature de la couche déposée, des mesures en ligne (insérées entre les étapes de fabrication) ont été effectuées à STMicroelectronics. Sur des puces de transistors 28 nm sur substrat FDSOI, des mesures ellipsométriques dans des boîtes de 1 μm² ont confirmé une épaisseur d'oxyde déposée de 8 nm sur une couche mince de silicium présentant une consommation de l'ordre de 0,5 nm. Or dans la suite de la fabrication du transistor, la couche d'oxyde doit être retirée avant l'étape de croissance de silicium par épitaxie. Ceci est habituellement réalisé par gravure chimique grâce à une solution HF calibrée pour graver 35 Å de SiO₂ thermique. Le dépôt d'un oxyde plus épais à la surface du silicium par le plasma de gravure nécessite donc d'optimiser également cette étape de gravure pas voie humide.

Ce procédé contenant du SiCl₄ est actuellement en cours d'optimisation à STMicroelectronics, aussi bien pour la durée du procédé que pour les puissances source et de polarisation pouvant influencer sur l'épaisseur du dépôt, et pour l'étape de gravure chimique en solution HF. Nous avons donc montré que l'ajout de seulement quelques sccm de SiCl₄ peut modifier le mécanisme d'arrêt de gravure sur silicium avec le dépôt d'une couche SiO_xF_y et la réduction de l'oxydation du substrat de silicium, ce qui se traduit par la diminution de la consommation de silicium à 0,5 nm.

I.2. Ajout de SiF₄ au procédé AMAT en plasma continu

Dans le but d'aller plus loin dans la compréhension de la formation de cette couche déposée, nous avons décidé d'étudier l'ajout d'un gaz contenant du silicium au procédé AMAT opéré dans le réacteur AdvantEdge™ du laboratoire, et ainsi de bénéficier des techniques d'analyses quasi in-situ. Toutefois, le SiCl₄ n'étant pas présent sur cette chambre de gravure, cette étude porte sur l'ajout de SiF₄ au plasma CH₃F/O₂/He du procédé AMAT.

Le SiF₄ est couramment utilisé dans les procédés plasmas de gravure « profonde », pour la réalisation de trous (ou vias) ou de tranchées de plusieurs micromètres de profondeur à fort facteur de forme. Dans ces procédés, tels que la gravure cryogénique ou le procédé STiGer développé au GREMI, le SiF₄ participe à la passivation des flancs des motifs par le dépôt d'un film SiO_xF_y. [Lieberman2005, Dussart2004, Mellhaoui2005, Tillocher2008, Pereira2009, Zhang2013] Plus récemment, S. Avertin a démontré l'amélioration d'un procédé de gravure profonde, avec la réduction de la gravure sous masque du silicium (ou *undercut*), par l'ajout de SiF₄ dans des plasmas

SF₆/O₂/HBr. [Avertin2012] Nous allons donc étudier l'impact de l'ajout de SiF₄ à un plasma de CH₃F/O₂/He (100/70/85 sccm) opéré à 20 mTorr, 500 W_s et 75 W_b. Le débit d'hélium sera adapté pour conserver un débit de gaz total constant.

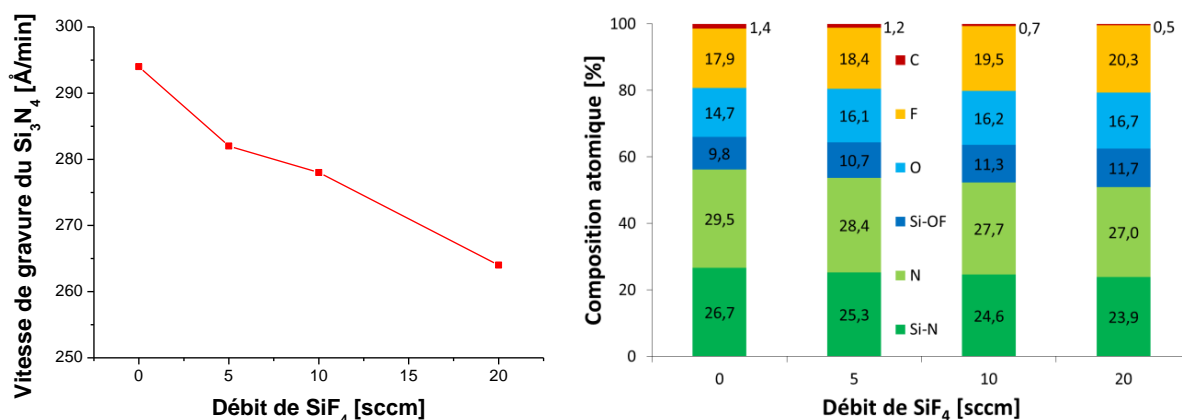


Figure V.4. Vitesse de gravure du Si₃N₄ et composition atomique après gravure partielle par le procédé AMAT en fonction du débit de SiF₄

La Figure V.4 présente la vitesse de gravure du nitrure mesurée par ellipsométrie ainsi que la composition de surface mesurée par XPS après gravure partielle en fonction du débit de SiF₄. Pour des valeurs allant jusqu'à 20 sccm, la vitesse de gravure du nitrure diminue quasi linéairement avec l'augmentation du débit de SiF₄. En parallèle, l'analyse XPS nous montre que les composantes correspondant à la couche mince de Si₃N₄ (Si-N et N) diminuent alors que les composantes Si-OF, O et F augmente avec l'accroissement du débit de SiF₄. Ces résultats montrent une augmentation de l'épaisseur de la couche réactive SiO_xF_y à la surface du nitrure. Nous pouvons également noter que les proportions des éléments de la couche SiO_xF_y ne sont que très peu modifiées par l'ajout de SiF₄ (en moyenne x = 1,45 et y = 1,75).

Comme nous l'avons montré dans le [chapitres III](#), la vitesse de gravure du nitrure est limitée par l'oxydation de surface dans ce domaine de rapports [CH₃F]/[O₂]. Une épaisseur oxydée plus importante mesurée par XPS à la surface du Si₃N₄ est donc cohérente avec une diminution de la vitesse de gravure. Pour des conditions plasmas identiques, l'ajout de SiF₄ entraîne donc une augmentation de l'épaisseur de la couche réactive oxydée à la surface du nitrure que nous attribuons au collage d'espèces provenant de la phase gazeuse et issues de la dissociation et l'ionisation du SiF₄.

L'évolution de la composition de surface en fonction du débit de SiF₄ est la même sur silicium, comme le montre la [Figure V.5](#). En effet, alors que le pourcentage de liaisons Si-Si diminue, les composantes correspondant à la couche SiO_xF_y augmentent avec l'ajout de SiF₄ au plasma CH₃F/O₂/He (en moyenne x = 1,45 et y = 0,85). Cette augmentation de la proportion SiO_xF_y/Si indique une épaisseur croissante de la couche d'oxyde mais contrairement aux résultats des [chapitres III & IV](#), elle n'implique pas forcément une consommation de silicium supplémentaire. Nous avons montré que dans le régime de passivation du silicium par oxydation du plasma CH₃F/O₂/He, l'épaisseur de la couche oxydée dépend essentiellement de la puissance de polarisation appliquée au substrat. Or ici, les puissances sont inchangées, et l'ajout de SiF₄ conduit à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface du silicium.

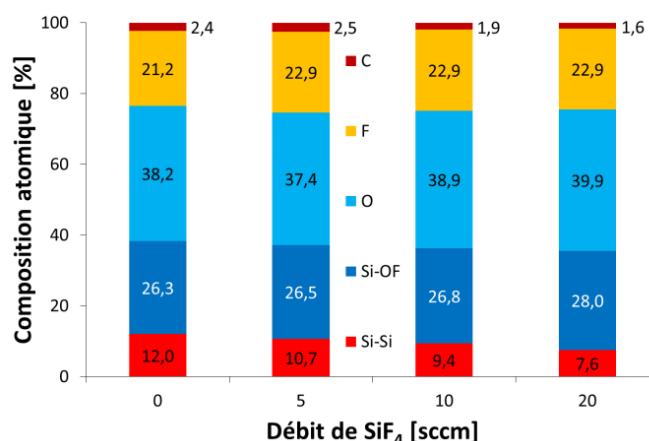


Figure V.5. Composition atomique mesurée par XPS sur silicium après exposition au procédé AMAT en fonction du débit de SiF₄

Nous pouvons donc faire l'hypothèse que dans ces conditions plasmas, l'ajout de SiF₄ assiste la formation de l'oxyde de passivation grâce au dépôt de radicaux SiF_x oxydés à la surface du substrat. Malheureusement, l'XPS ne nous permet pas de distinguer les liaisons provenant de l'oxyde déposé (ajout de SiF₄) et de l'oxyde généré par la consommation du silicium, les énergies de liaisons étant similaires.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des coupes TEM après gravure des espaceurs par le procédé AMAT de référence, et par des plasmas CH₃F/O₂/He auxquels nous avons ajouté des débits de 5 et 10 sccm de SiF₄. Les temps de gravure ont été calculés à partir des vitesses de gravure du nitrure : 19 s, 20 s et 20 s respectivement. Sur la Figure V.6.a, nous retrouvons sur les espaceurs gravés par le procédé de référence (sans SiF₄) un CD latéral de 7 nm et un pied d'environ 1 nm. L'épaisseur de silicium dans les zones sources/drains est de 3,5 nm, ce qui correspond à un « Silicon recess » de 1,5 nm, et nous mesurons une épaisseur d'oxyde sur le silicium d'environ 3 nm. Lorsque l'on ajoute 5 sccm de SiF₄ (Fig. V.6.b), les dimensions critiques de l'espaceur sont inchangées, de même que la consommation de silicium qui est à nouveau de 1,5 nm. L'épaisseur d'oxyde mesurée à la surface du silicium dans les zones sources/drains augmente légèrement puisque nous mesurons une couche de 3,4 nm (3,1 nm sans SiF₄).

Pour un débit de SiF₄ de 10 sccm ajouté au mélange CH₃F/O₂/He, nous voyons apparaître de nouveaux effets (Fig. V.6.c). En effet, le CD latéral est de 7,5 nm, ce qui est légèrement supérieur à la valeur mesurée dans les deux conditions précédentes (7 nm). De plus, nous mesurons sur le flanc de l'espaceur une couche de 1 nm que l'on peut identifier comme un dépôt d'oxyde. Au bas de l'espaceur, nous mesurons un CD d'environ 9 nm, soit 1 nm de plus que sans SiF₄, ce qui est cohérent avec un élargissement du CD latéral causé par la présence d'un dépôt sur le flanc de l'espaceur. Dans la zone source/drain, nous mesurons une épaisseur de silicium restant de 3,6 nm, ce qui correspond à la même consommation que sans SiF₄. Le film mince de silicium monocristallin est surmonté d'un empilement de deux couches : la première d'une épaisseur 2,9 nm, et la seconde plus difficilement mesurable d'environ 1,5 nm.

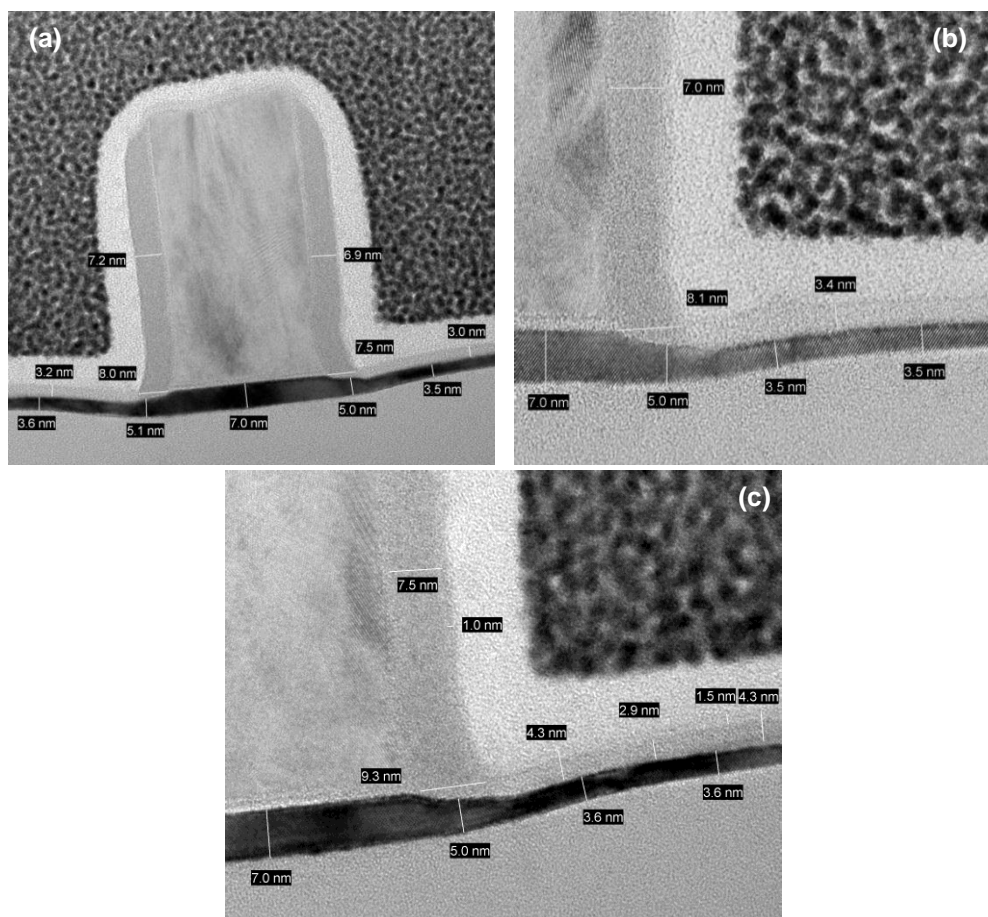


Figure V.6. Coupes TEM réalisées après gravure des espaceurs de Si₃N₄ par le procédé AMAT en fonction du débit de SiF₄ : (a) 0 sccm, (b) 5 sccm, et (c) 10 sccm

Si l'on compare les résultats obtenus pour les différents débits de SiF₄, nous pouvons conclure que la consommation de silicium après gravure des espaceurs est inchangée lorsque l'on ajoute 5 sccm ou 10 sccm de SiF₄ au plasma continu de CH₃F/O₂/He (1,5 nm). L'épaisseur d'oxyde à la surface du silicium montre quant à elle une augmentation puisque nous mesurons par TEM des valeurs de 3,1 nm, 3,4 nm et 4,3 nm pour des débits de SiF₄ de 0, 5 et 10 sccm respectivement. Cette augmentation de l'épaisseur d'oxyde est en accord avec les mesures XPS qui montrent également un accroissement des composantes Si-OF, O et F. Pour un débit de SiF₄ de 10 sccm, la couche d'oxyde est visiblement composée d'une première couche de 3 nm correspondant à l'oxydation du substrat de silicium, et d'une seconde couche que l'on peut attribuer à un dépôt de type SiO_xF_y que l'on retrouve également sur le flanc des espaceurs. Il est possible que cette couche déposée soit aussi présente pour un débit de SiF₄ de 5 sccm, avec une épaisseur plus fine, mais nous ne sommes pas capables de la mesurer sur la [Figure V.6.b](#).

Dans les plasmas continus de CH₃F/O₂/He/SiF₄, le dépôt d'une couche de passivation de type SiO_xF_y ne permet donc pas de réduire la consommation de silicium et entraîne l'élargissement du pied de l'espaceur, comme nous l'avons observé dans le [chapitre III](#) en régime de passivation par un dépôt carboné. Toutefois, nous sommes en mesure de moduler l'épaisseur de la couche SiO_xF_y localisée à la surface du silicium en ajustant le débit de SiF₄. Cette étude montre également que dans les plasmas continus de CH₃F/O₂/He/SiF₄, même lorsque des espèces produites dans la phase gazeuse contribuent à former un dépôt d'oxyde, l'épaisseur de silicium consommée

lors de l'atterrissage du plasma sur le silicium et pendant le temps de surgravure est inchangée. Ceci semble indiquer que dans ce régime de passivation, le mécanisme qui conduit à l'oxydation du substrat n'est que peu impacté par l'ajout de SiF₄ en plasma continu. Nous pouvons conclure que le mécanisme identifié précédemment et qui attribue aux ions et à l'énergie des ions un rôle prépondérant reste vraisemblablement le même avec ajout de SiF₄ dans la phase gazeuse.

Il est probable comme nous l'avons vu récemment dans les plasmas plus riches en CH₃F, qui génèrent un dépôt carboné, qu'un temps d'incubation soit nécessaire pour que la couche SiO_xF_y due à l'ajout de SiF₄ commence à croître. Lors de l'atterrissage du plasma sur le silicium, les ions du plasma CH₃F/O₂/He/SiF₄ peuvent donc induire les mêmes dégâts dans le silicium qu'en l'absence de SiF₄, oxyder le silicium aussi rapidement qu'en l'absence de SiF₄ et ainsi contribuer à créer une couche oxydée à partir du substrat de silicium dont l'épaisseur est voisine avec ou sans SiF₄. Ceci confirme les hypothèses faites précédemment que le phénomène d'oxydation du silicium cristallin lors de l'atterrissage du procédé de gravure des espaceurs est très rapide et se produit immédiatement lors de l'atterrissage du plasma sur le silicium.

Notons que la couche réactive SiO_xF_y mesurée à la surface du nitrure croît également avec l'ajout de SiF₄, bien que plus riche en fluor et plus fine que sur le silicium d'après les mesures XPS, ce qui peut participer à la formation de la couche de passivation à la fin de la gravure de la couche mince de Si₃N₄. En effet, les phénomènes de chemin de diffusion et d'oxydation à travers la couche de nitrure seront moins probables si la couche réactive, qui subit le bombardement ionique et où se déposent des radicaux du plasma, est plus épaisse.

I.3. Ajout de SiF₄ au procédé AMAT en plasma pulsé synchronisé

Nous avons montré dans le [chapitre IV](#) une réduction significative de la consommation de silicium dans les plasmas CH₃F/O₂/He grâce à la modulation des puissances source et de polarisation en impulsions courtes synchronisées. La consommation minimale de 0,5 nm est obtenue avec un rapport cyclique de 10% pour lequel la dose d'ions énergétiques du temps ON est deux fois plus faible que la dose d'ions de quelques eV du temps OFF. Toutefois, la formation de la couche de passivation dans ces conditions plasmas est mal comprise car l'épaisseur de la couche d'oxyde ne correspond pas au silicium consommé (augmentation de volume typique d'un facteur 2 à 2,2). Nous soupçonnons donc une contribution de l'oxyde présent à la surface du nitrure, ou le redépôt pendant le temps OFF de produits de gravure redissociés dans le plasma. L'étude de l'ajout de SiF₄ dans des plasmas CH₃F/O₂/He pulsés peut donc nous permettre d'évaluer l'importance du dépôt provenant de la phase gazeuse pendant le temps OFF du plasma pulsé.

La [Figure V.7](#) présente la vitesse de gravure du nitrure compensée en temps et la composition de surface après gravure partielle en fonction du débit de SiF₄ dans des plasmas CH₃F/O₂/He/SiF₄ pulsé à 1 kHz et 10% de rapport cyclique (100/70/85-x/x sccm, 20 mTorr, 500 W_s, 75 W_b). Comme dans les plasmas continus, la vitesse de gravure diminue globalement avec l'augmentation de la concentration en SiF₄, excepté pour un débit de 5 sccm où l'on mesure une valeur 20% supérieure à la vitesse de gravure mesurée sans SiF₄. Nous avons montré dans le [chapitre IV](#) que dans le domaine des rapports [CH₃F]/[O₂] inférieurs à 2, la vitesse de gravure du nitrure augmente avec l'apport de CH₃F. L'élévation de la vitesse de gravure observée avec 5 sccm de SiF₄ peut donc être due à l'apport supplémentaire de fluor dans la phase gazeuse du plasma.

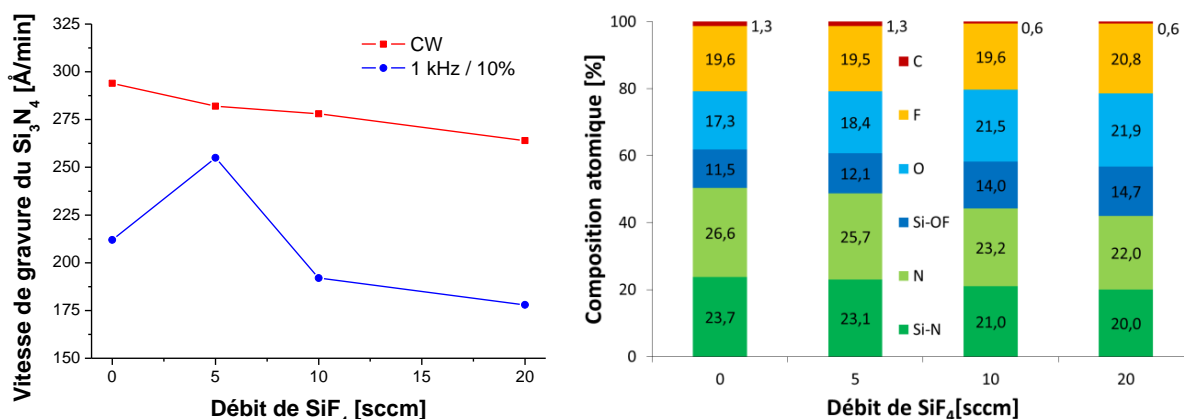


Figure V.7. Vitesse de gravure du Si₃N₄ et composition atomique après gravure partielle dans des plasmas CH₃F/O₂/He/SiF₄ pulsés à 1 kHz et 10% en fonction du débit de SiF₄

La composition mesurée à la surface du nitrure par XPS indique une augmentation de l'épaisseur de la couche SiO_xF_y avec l'ajout de SiF₄. De plus, la couche SiO_xF_y est de plus en plus pauvre en fluor puisque sa composition évolue de $x = 1,5 / y = 1,7$ sans SiF₄ (similaire au plasma continu) à $x = 1,5 / y = 1,4$ pour les débits de SiF₄ les plus élevés. Toutefois, cette couche réactive plus pauvre en fluor n'empêche pas les mécanismes de gravure du nitrure. Nous pouvons également remarquer que la couche réactive oxydée qui se forme à la surface du nitrure lors de la gravure est plus épaisse lorsqu'elle est générée par les plasmas pulsés que par les plasmas continus. Le pourcentage de Si₃N₄ dans la couche sondée par XPS représente 50%, 49%, 44 % et 42% de la composition totale dans les plasmas pulsés dont les débits de SiF₄ sont respectivement de 0, 5, 10 et 20 sccm, alors qu'il représente 56%, 53,5%, 52,5% et 51% dans les plasmas continus. Cette épaisseur plus importante de la couche SiO_xF_y dans les plasmas pulsés semble indiquer que le dépôt est favorisé grâce au temps OFF de la modulation plasma. Comme nous l'avons déjà indiqué au [chapitre IV](#), les mêmes flux d'espèces radicalaires ou moléculaires qui forment la couche de passivation pendant le temps ON continuent à se déposer à la surface du nitrure pendant le temps OFF alors que les ions qui bombardent la surface de nitrure pendant le temps OFF ont des énergies très faibles, de quelques eV seulement. Il en résulte donc une couche réactive plus épaisse à la surface du nitrure par rapport au plasma continu. Notons que la composition mesurée à la surface du nitrure après exposition au plasma contenant 5 sccm de SiF₄ suit l'évolution globale (augmentation de l'épaisseur de la couche SiO_xF_y), contrairement à la mesure de la vitesse de gravure du nitrure.

A l'inverse, nous retrouvons ce point singulier sur la [Figure V.8](#) qui présente la composition de surface du silicium exposé à des plasmas CH₃F/O₂/He/SiF₄ pulsé à 1 kHz et 10% de rapport cyclique, pour différents débits de SiF₄. Alors que pour les débits de 10 et 20 sccm, le pourcentage de liaisons Si-Si correspondant au substrat de silicium diminue par rapport à la condition sans SiF₄, indiquant une épaisseur de SiO_xF_y plus importante, l'ajout de seulement 5 sccm de SiF₄ entraîne la formation d'une couche SiO_xF_y moins épaisse que sans SiF₄. Au premier abord, ce résultat va à l'encontre de notre hypothèse que l'épaisseur d'oxyde dépend directement du débit de SiF₄, ce qui est pourtant vérifié dans les plasmas continus, aussi bien à la surface du nitrure et du silicium, et sur le nitrure dans les plasmas pulsés à 1 kHz et 10%. Toutefois, la couche d'oxyde qui est formée à la surface du silicium résulte d'un mécanisme complexe qui combine à la fois l'oxydation du silicium et le dépôt de radicaux issus de la dissociation du SiF₄.

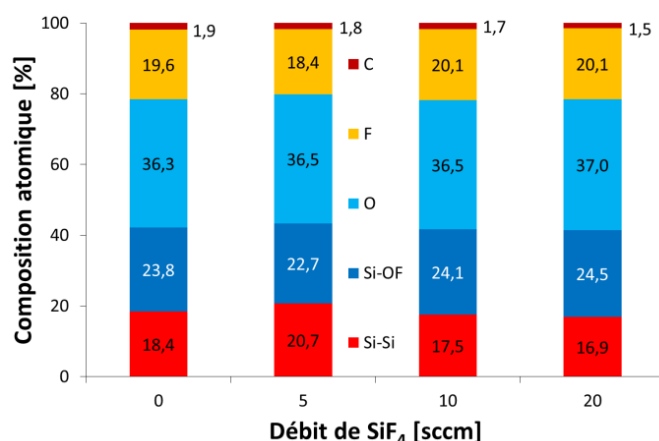


Figure V.8. Composition de surface du silicium mesurée par XPS après exposition à des plasmas CH₃F/O₂/He/SiF₄ pulsé à 1 kHz et 10% en fonction du débit de SiF₄

Dans les plasmas pulsés synchronisés de CH₃F/O₂/He, l'ajout de 5 sccm de SiF₄ entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche SiO_xF_y mesurée à la surface du silicium. Nous attribuons cette diminution à une réduction de l'épaisseur de silicium oxydé par le plasma grâce à un dépôt de radicaux SiF_x assisté par les ions de faible énergie du temps OFF à la surface du silicium comme c'est le cas à la surface du nitrure (Fig. V.7). Si la réduction de l'épaisseur de silicium oxydé est plus importante que l'accroissement en épaisseur de la couche SiO_xF_y dû au dépôt de radicaux provenant de la phase gazeuse, le point singulier de la Figure V.8 est parfaitement explicable puisque l'épaisseur totale de SiO_xF_y mesurée par XPS peut en effet décroître. Pour des débits de SiF₄ plus importants, l'épaisseur du dépôt SiO_xF_y augmente et le pourcentage de liaisons Si-Si diminue à son tour.

Il faut toutefois souligner pour les résultats montrés sur la Figure V.8, le silicium est exposé au plasma CH₃F/O₂/He/SiF₄ sans la gravure au préalable d'une couche mince de nitrure et donc sans la présence de la couche réactive SiO_xF_y à sa surface. Ceci peut influencer sur la composition de surface réellement obtenue sur le silicium des zones sources/drains après gravure des espaceurs. En effet, cette couche réactive présente à la surface du nitrure peut jouer un rôle dans la formation de la couche d'arrêt sur silicium en minimisant les dommages générés par les ions ainsi que les mécanismes d'oxydation par diffusion. Dans le plasma pulsé avec un rapport cyclique de 10% contenant 10 ou 20 sccm de SiF₄, la couche réactive à la surface du Si₃N₄ devient plus riche en oxygène qu'en fluor, ce qui peut également modifier la réactivité de cette couche au moment de l'atterrissage sur le substrat de silicium.

La Figure V.9 présente les coupes TEM réalisées après la gravure des espaceurs dans des plasmas CH₃F/O₂/He/SiF₄ pulsés à 1kHz et 10% de rapport cyclique, avec des débits de SiF₄ de 0, 5 et 10 sccm. Les temps de gravure ont été calculés à partir des vitesses de gravure du nitrure compensées en temps pour graver la couche mince de Si₃N₄ de 9 nm : 255 s, 215 s et 285 s respectivement. Après gravure des espaceurs dans un plasma CH₃F/O₂/He sans SiF₄, nous mesurons dans la zone source/drain une épaisseur de silicium de 4,5 nm surmontée d'une couche d'oxyde de 3,7 nm d'épaisseur. Cette couche d'oxyde est plus épaisse que celle mesurée par STEM dans le chapitre 4 (2,5 nm), pour laquelle l'encapsulation de la lame au FIB a été faite avec un dépôt de platine (ici couche de carbone amorphe faible énergie). Or nous avons vu dans la partie précédente qu'un dépôt d'oxyde généré dans un plasma contenant du SiCl₄ est également attaqué en haut de la

grille par le dépôt de platine lors de préparation de l'échantillon dans le FIB. Ceci est cohérent avec le fait que l'oxyde mesuré sur la [Figure V.9.a](#) ne peut pas être générée uniquement par l'oxydation du silicium puisque l'épaisseur consommée est seulement de 0,5 nm. Nous pouvons en déduire que dans ce plasma pulsé à 10% sans ajout de SiF₄, la formation de la couche de passivation SiO_xF_y observée à la surface du silicium est assistée par un dépôt de radicaux ou d'ions de faible énergie issus de la phase gazeuse.

Après gravure des espaceurs dans un plasma pulsé de CH₃F/O₂/He/SiF₄ contenant 5 sccm de SiF₄ ([Figures V.9.b et V.9.c](#)), nous mesurons une épaisseur moyenne de silicium de 4,8 nm soit une consommation de seulement quelques angströms. Quant à la couche d'oxyde, difficilement visible sur la [Figure V.9.b](#), nous mesurons une épaisseur d'un peu plus de 3 nm, ce qui est inférieur à la valeur mesurée sans SiF₄. Ces résultats sont donc cohérents avec les mesures XPS car la consommation de silicium diminue, ce qui entraîne une réduction de l'épaisseur d'oxyde générée par l'oxydation du substrat. L'ajout de 5 sccm de SiF₄ génère donc une modification de la couche de passivation, que l'on attribue à l'augmentation du dépôt de radicaux SiF_x qui permet de réduire la consommation de silicium, ce qui paradoxalement fait diminuer l'épaisseur totale de la couche d'oxyde mesurée par TEM et par XPS.

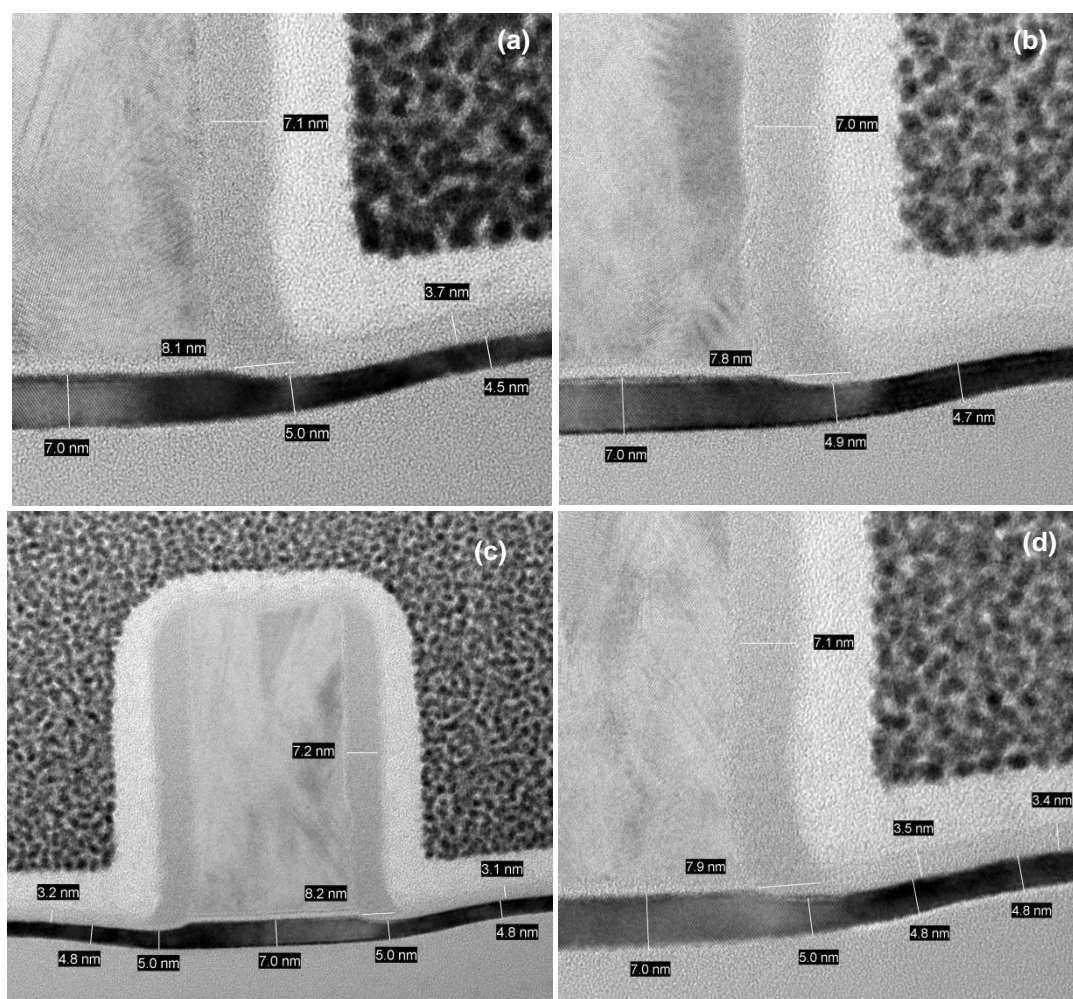


Figure V.9. Coupes TEM réalisées après gravure des espaceurs de Si₃N₄ dans des plasmas CH₃F/O₂/He/SiF₄ pulsés à 1kHz et 10%, avec des débits de SiF₄ de (a) 0 sccm, (b) et (c) 5 et (d) 10 sccm

Pour un débit de 10 sccm de SiF₄, la Figure V.9.d nous montre également une consommation de silicium de seulement 2 Å, ainsi qu'une couche d'oxyde déposé de 3,5 nm. L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente donc légèrement avec l'accroissement du débit de SiF₄, sans pour autant causer de consommation de silicium supplémentaire. En d'autres termes, l'épaisseur additionnelle mesurée est produite uniquement par l'augmentation de la concentration en radicaux et d'ions de faible énergie issus de la dissociation du SiF₄ dans la phase gazeuse et redéposés pendant le temps OFF du plasma. Comme nous l'avons évoqué plus haut, l'accroissement de l'épaisseur de la couche réactive SiO_xF_y présente sur le nitrure, et son changement de composition (appauvrissement en fluor), peut également participer à la réduction de la consommation de silicium lors de l'ajout de SiF₄ au plasma CH₃F/O₂/He pulsé grâce à une meilleure protection de la surface du silicium lors de l'atterrissage du plasma.

Etant donné qu'en plasma continu l'épaisseur de silicium n'a pas été réduite par l'ajout de SiF₄ au mélange gazeux, nous pouvons supposer que le gain observé dans les plasmas pulsés provient du dépôt de radicaux SiF_x assisté par des ions de faible énergie pendant le temps OFF de la modulation plasma. Cette couche ainsi formée pendant le temps OFF protège efficacement la surface du silicium de l'impact des ions énergétiques produits pendant le temps ON, spécialement au moment de l'atterrissage du plasma sur le substrat de silicium.

En conclusion, cette étude sur l'ajout de SiF₄ dans des plasmas de CH₃F/O₂/He nous a permis de mettre en évidence les mécanismes à l'origine de la formation de la couche de passivation sur silicium. Dans les plasmas pulsés synchronisés à faible rapport cyclique, le redépôt généré par la dissociation de produits de gravure, plus spécialement le SiF₄, permet d'accroître l'épaisseur de la couche d'oxyde sans entraîner de consommation de silicium supplémentaire. Le meilleur résultat est donc obtenu par la combinaison de la réduction de la dose d'ions énergétique et de l'apport de SiF₄ permettant d'augmenter le dépôt de la couche de passivation par des radicaux de la phase gazeuse.

II. Modification du Si₃N₄ par bombardement ionique suivi du retrait par gravure chimique

La seconde solution alternative étudiée dans ce chapitre pour la gravure des espaceurs de nitrure consiste à utiliser un plasma pour modifier en volume la couche mince de Si₃N₄ à graver, puis à retirer la couche modifiée de manière sélective par gravure chimique. De ce fait, si la chimie est très sélective par rapport au silicium comme, c'est le cas de l'acide fluorhydrique HF, aucune couche de passivation n'est nécessaire à la surface du silicium. Cette méthode présente donc une approche totalement différente pour la gravure du nitrure qui nécessite également l'utilisation d'un plasma.

II.1. Principe du procédé SmartEtch

Le principe de ce procédé de gravure est similaire au procédé SmartCut, développé au CEA-Leti, qui permet la fabrication des substrats FDSOI. En effet, le procédé SmartCut consiste à implanter des ions H⁺ dans un substrat de silicium à une profondeur déterminée par l'énergie des ions, puis de chauffer le substrat pour provoquer la fracture du réseau cristallin à cette profondeur.

De la même façon, le procédé SmartEtch consiste à modifier un matériau par l'implantation d'ions légers de type H⁺ ou He⁺ qui ont une énergie de l'ordre de la centaine d'eV voire du keV,

générés par un plasma de type capacitif (CCP) ou inductif (ICP). La profondeur de pénétration des ions dans le matériau étant directement liée à leur énergie, ce procédé permet un contrôle précis de l'épaisseur de matériau modifiée. Cette couche modifiée est ensuite retirée sélectivement par gravure chimique, comme le montre le schéma de principe en [Figure V.10](#). L'intérêt de cette méthode, développée en collaboration entre Applied Materials, le CEA-Leti et le LTM, réside dans l'anisotropie de l'implantation ionique combinée à la sélectivité élevée de la gravure chimique.

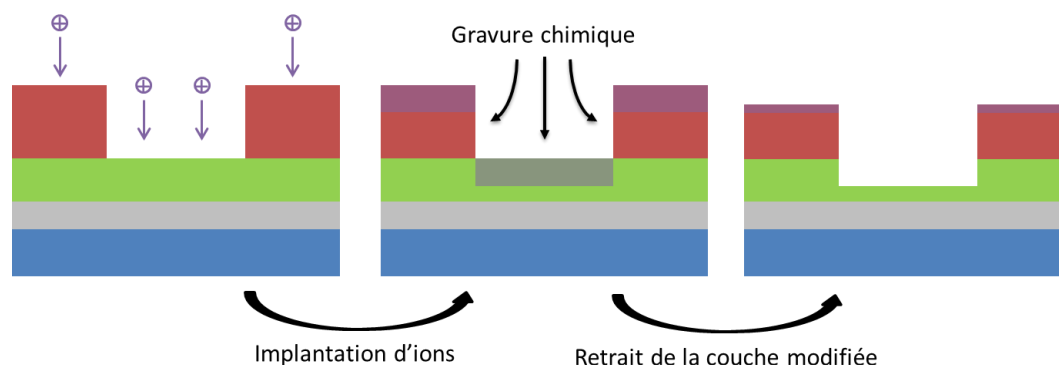


Figure V.10. Schéma de principe du procédé SmartEtch

Plus précisément, nous étudions dans cette partie la modification du nitrure par l'implantation d'ions générés par des plasmas d'hydrogène ou d'hélium. La couche modifiée est ensuite gravée chimiquement dans une solution HF diluée qui offre une sélectivité infinie par rapport au silicium. Toutefois, le Si₃N₄ non modifié étant lui aussi gravé par la solution HF, le matériau modifié par l'implantation plasma doit être gravé plus rapidement par la solution HF pour conserver le caractère directionnel de la modification du nitrure par les ions, ainsi que pour contrôler la gravure latérale des flancs des espaceurs.

II.2. Etudes préliminaires de la modification de Si₃N₄ par des plasmas H₂ et He suivis d'une gravure chimique en HF

Nos expériences sur la modification du nitrure par des plasmas d'hydrogène et d'hélium ont été réalisées au LTM, en parallèle au développement de cette technique de gravure chez Applied Materials à Sunnyvale. Le nitrure utilisé lors de ces premiers essais est déposé par LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*). Sans exposition préalable à un plasma, la vitesse de gravure de ce type de nitrure dans une solution HF 1% est d'environ 1 nm/min. Dans les expériences suivantes, la durée du procédé de gravure HF utilisé est de 30 s, ce qui correspond à une épaisseur gravée de Si₃N₄ non modifié de 5 Å.

Le [Tableau V.1](#) présente l'épaisseur de nitrure consommée après exposition à différents plasmas opérés dans un réacteur AdvantEdge™ Mesa chez Applied Materials, comparable au réacteur AdvantEdge™ DPS installé au LTM. Quel que soit le gaz utilisé, le plasma est opéré à 20 mTorr, avec un débit de gaz de 200 sccm, une puissance source de 500 W_s et une puissance de polarisation du substrat de 150 W_b. Après l'exposition des substrats de nitrure aux plasmas de 60 s, les mesures ellipsométriques montrent une diminution de l'épaisseur comprise entre 1 et 2 nm selon le gaz utilisé. Ces plasmas étant composés d'hydrogène ou de gaz rares, ils ne peuvent pas générer par dissociation d'espèces réactives pouvant réagir à la surface de nitrure pour former des produits

de gravure volatils. L'épaisseur de nitrure gravée par le plasma seul est donc causée soit par pulvérisation physique d'atomes de la surface, soit par libération d'espèces provenant des parois du réacteur telles que le fluor ou l'oxygène. En effet, aucun dépôt de conditionnement n'a été appliqué aux parois du réacteur avant l'utilisation des plasmas H₂, He ou Ar, seul un procédé de nettoyage typique par un plasma SF₆/O₂ précède les expériences (100/50 sccm, 25 mTorr, 1200 W_s, 60 s). Il est donc probable que les parois du réacteur libèrent du fluor lors de l'exposition aux plasmas.

Chimie du plasma	Epaisseur de Si ₃ N ₄ gravée [Å] après l'étape de :	
	Plasma 60 s	HF 1% 30 s
H ₂	11	74
He	23	34
Ar	17	15

Tableau V.1. Epaisseur de Si₃N₄ gravée par des plasmas H₂, He et Ar de 60 s, puis par une gravure en solution HF 1% de 30s

Lorsque les échantillons de nitrure exposés aux différents plasmas sont ensuite gravés par une solution HF 1% d'une durée de 30 s, l'épaisseur de nitrure consommée par la gravure chimique dépend du type de plasma utilisé précédemment. L'épaisseur de nitrure gravée en HF la plus importante est observée après exposition au plasma d'hydrogène, environ 7,5 nm, soit plus du double de l'épaisseur gravée après exposition au plasma d'hélium, qui est d'environ 3,5 nm. Ces épaisseurs de nitrure gravées chimiquement par le HF 1% après exposition à des plasmas H₂ et He sont supérieures aux épaisseurs de nitrure gravées après exposition au plasma d'argon et sans exposition à un plasma, qui sont respectivement de 1,5 nm et 0,5 nm. Ces résultats montrent donc une augmentation significative de la vitesse de gravure du nitrure par la solution HF 1% après exposition à certains plasmas, notamment les plasmas H₂ et He qui génèrent des ions légers H⁺ et He⁺ qui peuvent modifier le matériau sur une épaisseur significative. Ces résultats sont cohérents avec une épaisseur de nitrure modifiée dépendant de la nature des ions, car pour les mêmes conditions plasmas, les ions légers vont pénétrer plus profondément dans le matériau. La modification du nitrure s'effectue sur plusieurs nanomètres de profondeur puisque la gravure chimique en solution HF 1% génère une diminution de l'épaisseur du nitrure bien plus importante que sans exposition préalable à des plasmas.

Des échantillons de nitrure exposés au plasma d'hydrogène et au plasma d'hélium à Applied Materials ont ensuite été analysés par XPS au LTM afin d'identifier la modification induite dans le Si₃N₄ par les plasmas. La [Figure V.11](#) présente la composition de surface de ces deux échantillons ainsi que la composition de référence d'un échantillon de nitrure ayant été conservé dans les mêmes conditions. Nous pouvons tout d'abord remarquer que les trois échantillons présentent une surface oxydée, ainsi que quelques pourcents de carbone et de fluor que l'on attribue à de la contamination. De plus, le pourcentage des composantes Si-O et O dépend du type de plasma auxquels les échantillons ont été exposés. Pour l'échantillon de nitrure de référence, l'oxyde de surface représente 34% de la composition totale, alors que ce pourcentage augmente à une valeur de 76% et 91 % pour après exposition au plasma d'hélium et d'hydrogène respectivement. Cela indique une épaisseur oxydée plus importante après exposition au plasma d'hydrogène qu'après exposition au plasma d'hélium, qui elle aussi est plus épaisse que l'oxyde mesuré à la surface de l'échantillon de référence. Notons que l'hydrogène ne peut pas être détecté par l'analyse XPS.

Ces échantillons étant restés plusieurs jours à l'air après leur exposition aux différents plasmas, nous pouvons supposer que l'épaisseur de nitrure modifiée par l'exposition aux plasmas s'est oxydée au contact de l'air. Ces résultats montrent donc une modification du nitrure sur plusieurs nanomètres de profondeur générée par les ions des plasmas d'hélium et d'hydrogène. En outre, l'épaisseur modifiée par le plasma H₂ est plus importante que celle modifiée par le plasma He, ce qui est cohérent avec les mesures ellipsométriques de l'épaisseur de nitrure gravée chimiquement par la solution HF 1% (cf [Tableau V.1](#)).

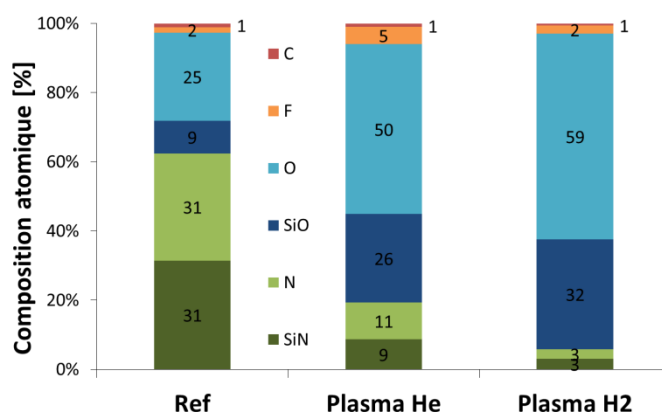


Figure V.11. Composition atomique mesurée par XPS sur des surfaces de Si₃N₄ exposées à différents plasmas

Nous pouvons noter que la surface de nitrure exposée au plasma He présente un pourcentage de fluor de 5%, et que les deux autres échantillons montrent une concentration de fluor de 2% y compris l'échantillon de référence. Cette contamination semble être causée par le dégazage d'espèces fluorées provenant d'un ou plusieurs échantillons exposés aux plasmas, ce qui semble indiquer que le fluor présent sur les parois du réacteur après le nettoyage par un plasma SF₆/O₂ précédant les expériences peut également jouer un rôle dans la modification du nitrure lors de l'exposition aux plasmas d'hydrogène ou d'hélium.

Nous avons donc réalisé des expériences complémentaires dans le réacteur AdvantEdge™ DPS du LTM pour identifier l'impact de l'état initial des parois du réacteur sur la composition de la surface du nitrure après l'exposition à un plasma d'hélium. De plus, l'hélium présente l'intérêt de ne pas être réactif chimiquement, ce qui permet d'étudier l'effet des ions He⁺ seuls sur la surface du nitrure ainsi que sur les parois du réacteur pouvant entraîner la libération d'espèces adsorbées sur les parois. La [Figure V.12](#) présente la composition de surface du nitrure mesurée par XPS après exposition à un plasma He (200 sccm, 20 mTorr, 500 W_s, 150 W_b) qui est précédé soit du plasma de nettoyage SF₆/O₂ de 60 s (100/50 sccm, 25 mTorr, 1200 W_s, 60 s), soit du plasma SF₆/O₂ suivi d'un plasma O₂ de 30 s (100 sccm, 7 mTorr, 1000 W_s).

Lorsque le plasma d'hélium appliqué au substrat de nitrure est précédé du plasma de nettoyage SF₆/O₂ de 60 s, la surface du nitrure présente un pourcentage significatif de fluor de 30%, ainsi que 10% d'oxygène et 20% de liaisons Si-OF. Ces résultats montrent une contribution importante d'espèces provenant des parois du réacteur (constituées d'alumine) lors de l'interaction entre le plasma d'hélium et la surface du substrat de nitrure. L'hélium n'étant pas réactif chimiquement, les espèces fluorées et oxygénées sont désorbées des parois sous l'effet du bombardement des ions He⁺ qui ont une énergie typique de l'ordre de 15 eV. Le plasma ne contient

alors pas seulement de l'hélium mais également du fluor qui peut générer une gravure chimique assistée par les ions du Si₃N₄.

Si l'on applique un plasma d'oxygène de 30 s après le plasma de nettoyage SF₆/O₂ de 60 s, la composition de surface du nitrure après exposition au plasma He est fortement modifiée. Le pourcentage de fluor diminue à une valeur de 13%, et les pourcentages de liaisons Si-OF et d'oxygène augmentent à 27% et 46% respectivement. L'ajout d'un plasma O₂ de 30 s après le plasma de nettoyage SF₆/O₂ permet donc de réduire significativement la quantité de fluor atteignant la surface du nitrure lors de l'exposition au plasma d'hélium, mais entraîne une oxydation accrue de la surface du nitrure puisque la couche SiO_xF_y représente alors 87% de la composition totale mesurée par XPS, soit plusieurs nanomètres d'épaisseur.

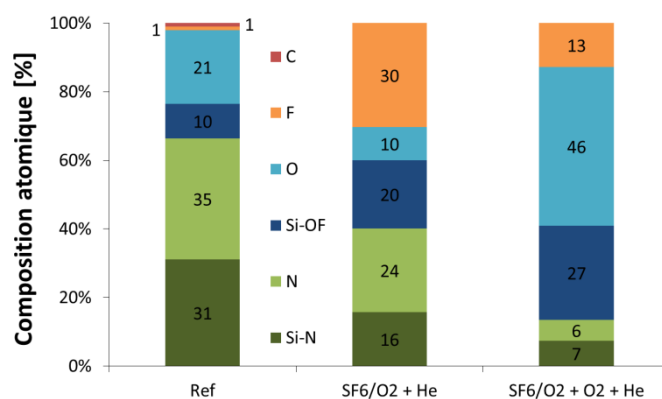


Figure V.12. Composition de surface du nitrure mesurée par XPS après exposition à un plasma He qui est précédé soit du plasma de nettoyage SF₆/O₂ de 60 s, soit du plasma SF₆/O₂ suivi d'un plasma O₂ de 30 s

Ces résultats montrent une forte corrélation entre l'état de surface des parois du réacteur, généré par le plasma de nettoyage précédant le plasma He, et l'état de surface du nitrure après exposition au plasma He. En effet, le plasma He entraîne une libération importante des espèces adsorbées au niveau des parois du réacteur constituées d'alumine, et ceci uniquement sous l'effet des ions He⁺ de faible énergie (15 eV) ou des photons énergétiques produits par le plasma d'hélium. Ces espèces peuvent participer à la modification en volume du nitrure par l'implantation d'ions autres que He⁺ et par des réactions chimiques telles que l'oxydation ou la fluoration du nitrure sur plusieurs nanomètres de profondeur. Pour les expériences suivantes, des plasmas d'hélium (ou d'hydrogène) sont exécutés après les plasmas de nettoyage SF₆/O₂ et O₂ et avant l'introduction de la plaque 300 mm dans le réacteur plasma afin de minimiser les effets indésirables dus à la désorption d'espèces fluorés ou d'oxygène lors du plasma permettant de modifier le nitrure en profondeur.

Contrairement au plasma l'hélium, les ions H⁺ et les radicaux H présents dans les plasmas d'hydrogène sont chimiquement réactifs, ce qui peut entraîner des réactions supplémentaires au niveau des parois du réacteur, tel que la formation de molécules HF en phase gazeuse. Dans le nitrure, les atomes d'hydrogène peuvent également former des liaisons avec le silicium ou l'azote, changeant ainsi les propriétés chimiques du nitrure comme par exemple la vitesse de gravure dans une solution HF. La Figure V.13 présente l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) réalisée après exposition du nitrure à des plasmas d'hélium et d'hydrogène. Les

informations relatives à cette technique d'analyse peuvent être trouvées dans la littérature. [Humbert2012]

Le nitrure de silicium déposé par PE-ALD (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*) ou par LPCVD contient de l'hydrogène car les précurseurs gazeux utilisés sont le silane SiH₄ ou le dichlorosilane SiH₂Cl₂. Après exposition du substrat de Si₃N₄ au plasma d'hydrogène de 60 s, nous mesurons sur la Figure V.13 une augmentation significative de la concentration en liaisons Si-H et N-H, représentées par les pics centrés à 2160 cm⁻¹ et 3350 cm⁻¹ respectivement. [Landford1978] Ces résultats confirment que l'hydrogène n'est pas seulement incorporé dans le nitrure par implantation des ions H⁺ ou par diffusion des radicaux H mais il forme également des liaisons avec le silicium et l'azote composant le Si₃N₄. Cette modification de la composition du nitrure peut participer à l'augmentation de la vitesse de gravure du nitrure par la solution HF 1%. En effet, plus la concentration en hydrogène du nitrure est élevée, plus sa vitesse de gravure chimique dans une solution HF est importante. [Landford1978, Parsons1991]

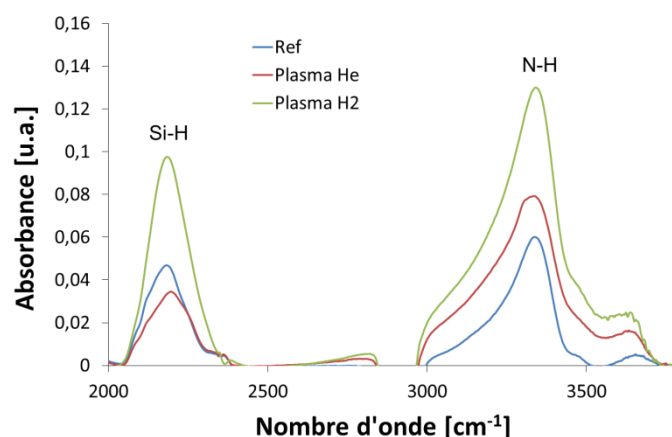


Figure V.13. Mesures FTIR sur des échantillons de Si₃N₄ exposés à différents plasmas

Suite à ces expériences préliminaires sur la modification du nitrure par l'exposition à différents plasmas, nous avons débuté le développement d'un procédé de gravure au LTM afin de valider sa faisabilité pour la gravure des espaceurs de nitrure sur substrat FDSOI.

II.3. Développement d'un procédé de gravure des espaceurs de Si₃N₄ dans le réacteur AdvantEdge™ DPS

Afin d'appliquer cette méthode de gravure à d'autres types de matériaux, différentes modifications ont été appliquées au procédé à Applied Materials pour obtenir des énergies d'ions plus importantes. Pour ce faire, le plasma est opéré dans le réacteur AdvantEdge™ dans un mode que l'on appelle capacitif : aucune puissance source n'est injectée au plasma, seul le substrat est alimenté par la puissance RF du générateur de polarisation. Ce mode de fonctionnement est donc similaire à un celui d'un plasma produit dans un réacteur capacitif.

Pour développer ce procédé de gravure au LTM, nous avons choisi comme point de départ un plasma d'hydrogène opéré à 20 mTorr avec un débit de 200 sccm, une puissance de polarisation du substrat de 300 W_b, et une durée de 60 s. Nous avons ensuite étudié l'effet de deux paramètres, la durée du plasma H₂ et la puissance de polarisation, sur l'épaisseur gravée chimiquement par une

solution HF 1% pendant 30s. Le but de cette étude est de trouver des conditions plasmas permettant de graver la couche mince de Si₃N₄ de 9 nm d'épaisseur pour la fabrication des espaceurs.

La Figure V.14.a présente l'évolution de l'épaisseur de nitrure gravée par la solution HF 1% pendant 30 s, en fonction de la puissance de polarisation du plasma H₂ de 60 s. L'épaisseur gravée par le HF 1% étant seulement de 5 Å sans exposition préalable au plasma H₂, nous pouvons faire l'hypothèse que l'épaisseur gravée après exposition au plasma H₂ correspond à l'épaisseur modifiée par ce plasma. Nous mesurons une augmentation de l'épaisseur de nitrure modifié avec l'accroissement de la puissance de polarisation du substrat, ce qui est cohérent avec une épaisseur modifiée corrélée à l'énergie des ions H⁺. Toutefois, dans ce mode de fonctionnement plasma capacitif, la densité plasma (donnant le flux d'ions) et l'énergie des ions ne sont pas découplées. De ce fait, l'augmentation de la puissance de polarisation se traduit par une augmentation du flux d'ions ainsi que de leur énergie : le substrat de nitrure subit donc une dose croissante d'ions dont l'énergie augmente. Malgré ce couplage dose/énergie, nous pouvons tirer de cette étude des conditions plasmas qui génèrent une consommation de nitrure de 10 nm après gravure par le HF 1% de 30 s : une puissance de polarisation de 200 W_b pour un plasma H₂ de 60 s.

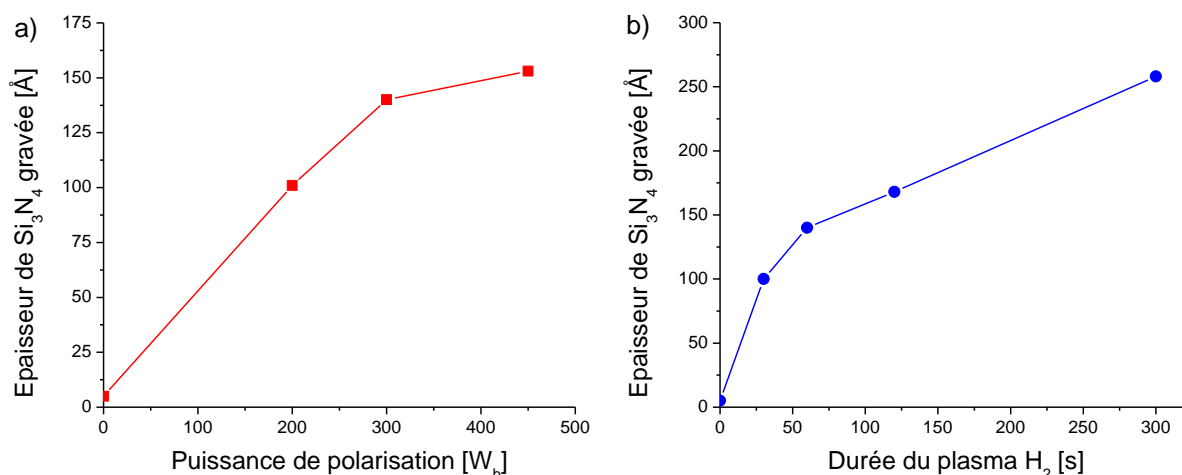


Figure V.14. Mesures ellipsométriques de la gravure du nitrure par HF 1% après exposition au plasma H₂ en fonction (a) de la puissance de polarisation et (b) de la durée du plasma H₂

La Figure V.14.b présente l'évolution de l'épaisseur de nitrure gravée par une solution HF 1% pendant 30 s, en fonction de la durée d'exposition du nitrure au plasma H₂, pour une puissance de polarisation de 300 W_b. L'épaisseur de nitrure modifié augmente rapidement pendant les 60 s premières secondes, puis évolue avec une cinétique plus lente jusqu'à 300 s. Ces résultats semblent indiquer que l'épaisseur est modifiée dans un premier temps par l'implantation d'ions H⁺, puis dans un second temps par la diffusion de radicaux H dans le nitrure. En effet, si l'épaisseur de la couche modifiée était seulement déterminée par la profondeur de pénétration des ions, elle devrait être établie rapidement puis rester constante. Cette étude nous fournit un second point de fonctionnement : pour un plasma H₂ de 30 s avec une puissance de polarisation de 300 W_b, la solution HF 1% grave 10 nm de nitrure. L'étape suivante du développement de ces procédés est la gravure de la couche mince de nitrure de 9 nm sur des motifs de grille pour la fabrication d'espaceurs de nitrure.

La Figure V.15 présente des espaceurs de nitrure gravés par l'exposition aux deux conditions de plasmas H₂ identifiées précédemment, 300 W_b / 30 s et 200 W_b / 60 s, suivies du retrait de la couche modifiée par la solution HF 1% de 30 s. Sur la Figure V.15.a correspondant au plasma H₂ de 30 s ayant une puissance de polarisation de 300 W_b, nous mesurons un CD latéral d'environ 7,5 nm, un pied en bas des espaceurs de plus de 2 nm, ainsi qu'une consommation de silicium nulle dans les zones sources/drains. En d'autres termes, ce procédé de gravure donne des dimensions acceptables comparées aux autres procédés de gravure présentés dans cette thèse, excepté le pied des espaceurs qui est trop important (valeur souhaitée ≤ 1 nm). Sur la Figure V.15.b correspondant à l'autre condition de plasma H₂ identifiée, qui est de 60 s avec une puissance de polarisation de 200 W_b, nous mesurons un CD latéral de 7,5 nm et nous distinguons également un pied d'une largeur supérieure à 1 nm. Toutefois, cette image STEM étant de moins bonne qualité, nous ne sommes pas capables de mesurer le silicium dans les zones sources/drains.

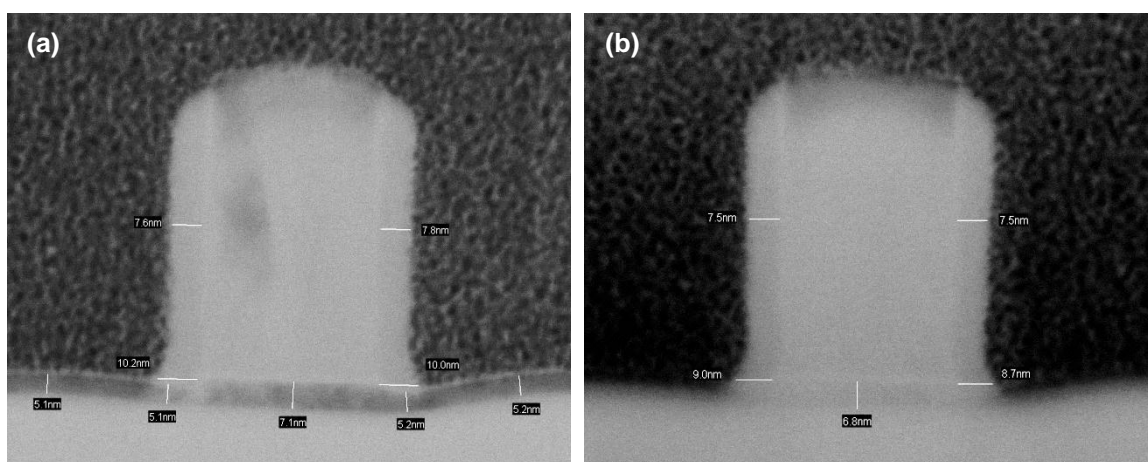


Figure V.15. Coupes STEM réalisées après gravure des espaceurs de Si₃N₄ par un plasma H₂ (a) 300 W_b / 30 s et (b) 200 W_b / 60 s suivis d'un HF 1% de 30 s

Malgré ces problèmes de mesure, nous observons sur la Figure V.15 des profils d'espaceurs de nitrure que l'on peut considérer comme acceptables, même du point de vue industriel, et ceci avec un procédé novateur qui propose une approche totalement différente des procédés à l'état de l'art. Le sommet des espaceurs gravé par ce procédé a également une forme convenable puisque qu'il est arrondi et épouse bien le sommet de la grille. Ce paramètre est important pour la protection de la grille lors des étapes suivantes de la fabrication du transistor.

Pour finir l'étude exploratoire de ce procédé de gravure, nous nous sommes intéressés à un dernier point : l'impact des ions sur la qualité cristalline du silicium des zones sources/drains. En effet, le silicium peut être endommagé et amorphisé sous l'effet d'un bombardement d'ions énergétiques. [Wei1984, Donnelly1999, Vallier1999, Tuda2001, Vitale2003, Fukasawa2011] Pour tenter d'examiner cette problématique, des coupes TEM ont été effectuées après gravure des espaceurs de nitrure par l'exposition aux deux plasmas H₂ présentés précédemment, suivis du retrait de la couche de nitrure modifiée par la solution HF 1% 30 s.

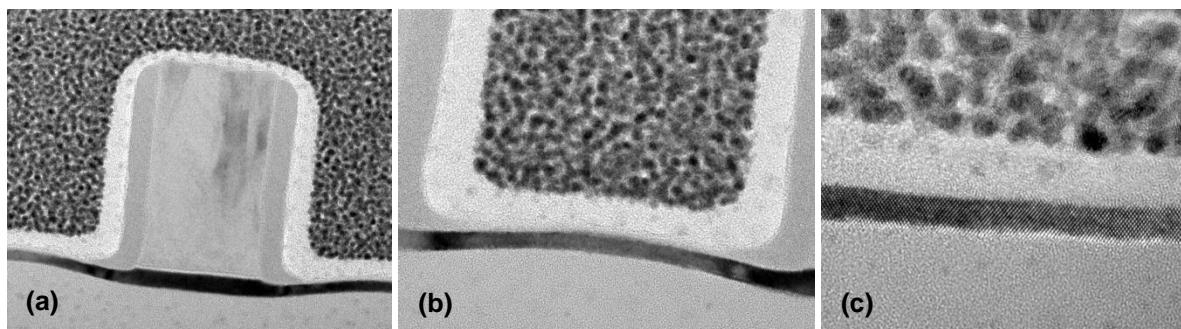


Figure V.16. Coupes TEM réalisées après gravure des espaceurs de Si₃N₄ par le plasma H₂ 300 W_b de 30 s suivi du HF 1% 30 s

Les [Figures V.16.a et V.16.b](#) présentent les images TEM réalisées dans des zones denses après gravure des espaceurs par le plasma H₂ de 30 s ayant une puissance de polarisation de 300 W_b suivi de la gravure chimique en solution HF 1% de 30 s. Nous mesurons très clairement un CD latéral de 8 nm, un très large pied de 6 nm, et une consommation de silicium dans les zones sources/drains quasi-nulle. Nous pouvons également noter que le sommet des espaceurs présente une forme arrondie. L'augmentation de la largeur du pied des espaceurs peut être expliquée en partie par un changement du générateur de polarisation ainsi que de la boîte d'accord. Nous avons constaté *a posteriori* que ces modifications ont entraîné diminution des vitesses de gravure d'environ 10%. De ce fait, une épaisseur de nitrure modifiée plus faible, notamment au pied des espaceurs ou des effets de déflexion des ions peuvent avoir lieu, génère une gravure incomplète de la couche mince de Si₃N₄ et donc la formation d'un large pied.

Sur la [Figure V.16.c](#), la couche mince de silicium montre une bonne qualité cristalline : aucun signe d'amorphisation n'est observé dans les zones sources/drains. Ceci signifie que soit les ions H⁺ n'atteignent pas la couche mince de silicium, soit ils peuvent l'atteindre à travers la couche mince de nitrure mais ne causent pas de dommages au réseau cristallin du silicium observables par TEM.

Malgré le très large pied mesuré en bas des espaceurs sur les [Figures V.16.a et V.16.b](#), ces images TEM confirment la faisabilité de ce procédé de gravure pour la fabrication d'espaceurs au profil droit sans consommation de silicium dans les zones sources/drains. De plus, le CD de l'espaceur est de 8 nm, ce qui est un peu plus élevé que la valeur mesurée pour les procédés utilisés dans les chapitres précédents (7 nm). La durée de la gravure chimique en solution HF 1% peut donc être augmentée pour tenter de réduire la largeur du pied sans pour autant générer un CD latéral trop faible.

Les mêmes coupes TEM ont été réalisées après gravure des espaceurs par un plasma H₂ de 60 s ayant une puissance de polarisation de 200 W_b suivi de la gravure chimique en solution HF 1% de 30 s. Sur les [Figures V.17.a et V.17.b](#), nous mesurons pour les espaceurs un CD latéral de 8 nm ainsi qu'un pied d'environ 5 nm et une consommation de silicium quasi-nulle comme pour le plasma H₂ de 30 s et une puissance de polarisation de 300 W_b. Encore une fois, la gravure au pied des espaceurs n'a pas été suffisante, probablement à cause d'une profondeur de modification du nitrure par le plasma H₂ trop faible. Pour finir, les [Figures V.17.b et V.17.c](#) ne montrent pas d'amorphisation de la couche mince de silicium.

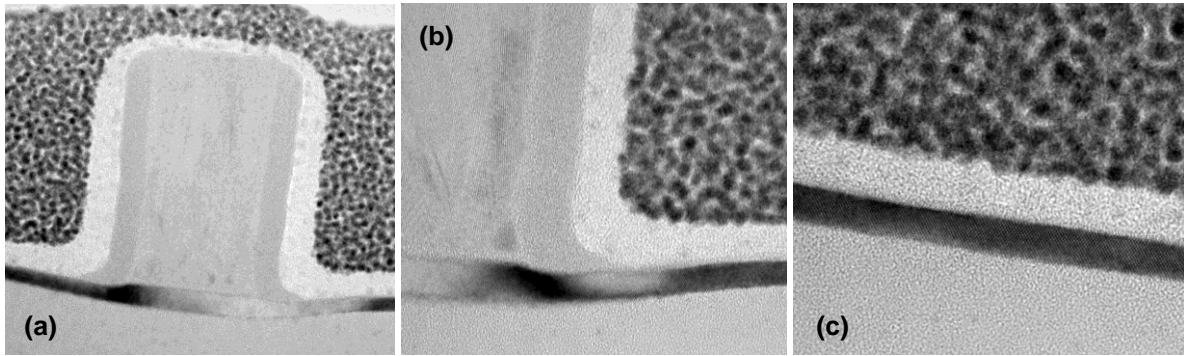


Figure V.17. Coupes TEM réalisées après gravure des espaceurs de Si₃N₄ par le plasma H₂ 200 W_b de 60 s suivi du HF 1% 30 s

Nous avons démontré dans cette partie la faisabilité de cette méthode de gravure, consistant en la modification d'un matériau par exposition à un plasma H₂ suivi du retrait de la couche modifiée par gravure chimique pour la fabrication d'espaceurs de Si₃N₄. Bien que le pied soit trop large après la gravure par nos deux procédés expérimentaux, les résultats obtenus en termes de consommation de silicium sans couche de passivation sont très prometteurs et justifient une poursuite des études. Ce procédé est également en cours d'étude au LTM, au CEA-Leti et à STMicroelectronics où il fait l'objet de deux thèses.

Bibliographie du chapitre V

- [Cunge2004] G. Cunge, M. Kogelschatz, and N. Sadeghi, "Production and loss mechanisms of SiClX etch products during silicon etching in a high density HBr/Cl₂/O₂ plasma", J. Appl. Phys. 96, 4578 (2004)
- [Ramos2007] R. Ramos, G. Cunge, and O. Joubert, "On the interest of carbon-coated plasma reactor for advanced gate stack etching processes", J. Vac. Sci. Technol. A 25(2), 290 (2007)
- [Bodart2012] P. Bodart, "Etude et développement de procédés de gravure de couches ultra minces à base de plasmas pulsés", thèse de l'Université de Grenoble (2012)
- [Lieberman2005] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Material Processing", second edition, Wiley Interscience, 2005
- [Mellhaoui2005] X. Mellhaoui, R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux and P. Ranson, "SiO_xF_y passivation layer in silicon cryoetching", J. Appl. Phys. 98, 104901 (2005)
- [Dussart2004] R. Dussart, M. Boufnichel, G. Marcos, P. Lefauchaux, A. Basillais, R. Benoit, T. Tillocher, X. Mellhaoui, H. Estrade-Szwarckopf and P. Ranson, "Passivation mechanisms in cryogenic SF₆/O₂ etching process", J. Micromech. Microeng. 14, 190 (2004)
- [Tillocher2008] T. Tillocher, R. Dussart, L. J. Overzet, X. Mellhaoui, P. Lefauchaux, M. Boufnichel and P. Ranson, "Two Cryogenic Processes Involving SF₆, O₂, and SiF₄ for Silicon Deep Etching", J. Electrochem. Soc. 155 (3), 187 (2008)
- [Pereira2009] J. Pereira, L. E. Pichon, R. Dussart, C. Cardinaud, C. Y. Duluard, E. H. Oubensaid, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, and P. Ranson, "In situ x-ray photoelectron spectroscopy analysis of SiO_xF_y passivation layer obtained in a SF₆/O₂ cryoetching process", Appl. Phys. Lett. 94, 071501 (2009)
- [Avertin2012] S. Avertin, "Développement et caractérisation de procédés de gravure plasma de T.S.V. (Through Silicon Via) pour l'Intégration Tridimensionnelle de Circuits Intégrés", thèse de l'Université de Grenoble (2012)
- [Zhang2013] L. Zhang, R. Ljazouli, P. Lefauchaux, T. Tillocher, R. Dussart, Y. A. Mankelevich, J. Fr. de Marneffe, S. de Gendt, and M. R. Baklanov, "Low Damage Cryogenic Etching of Porous Organosilicate Low-k Materials Using SF₆/O₂/SiF₄", ECS J. Solid State Sci. Technol. 2 (6), 131 (2013)
- [Humbert2012] B. Humbert, J. Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot, and C. Carteret, "Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge", Techniques de l'ingénieur P2850 (2012)
- [Landford1978] W. A. Lanford and M. J. Rand, "The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride", J. Appl. Phys. 49, 2473 (1978)

- [Parsons1991] G. N. Parsons, J. H. Souk and J. Batey, "Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.* 70, 1553 (1991)
- [Wei1984] C. C. Wei and T. P. Ma, "Reduction of apparent dopant concentration in the surface space charge layer of oxidized silicon by ionizing radiation", *Appl. Phys. Lett.* 45, 900 (1984)
- [Donnelly1999] V. M. Donnelly, F. P. Klemens, T. W. Sorsch, G. L. Timp, and F. H. Bau-mann, "Oxidation of Si beneath thin SiO₂ layers during exposure to HBr/O₂ plasmas, investigated by vacuum transfer X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 74, 1260 (1999)
- [Vallier1999] L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot, and O. Joubert, "Thin gate oxide behavior during plasma patterning of silicon gates", *Appl. Phys. Lett.* 75, 1069 (1999)
- [Tuda2001] M. Tuda, K. Shintani, and J. Tanimura, "Study of plasma-surface interactions during overetch of polycrystalline silicon gate etching with high-density HBr/O₂ plasmas", *Appl. Phys. Lett.* 79, 2535 (2001)
- [Vitale2003] S. A. Vitale and B. A. Smith, "Reduction of silicon recess caused by plasma oxidation during high-density plasma polysilicon gate etching", *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2205 (2003)
- [Fukasawa2011] M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa, and T. Tatsumi, "Structural and electrical characterization of HBr/O₂ plasma damage to Si substrate", *J. Vac. Sci. Technol. A* 29, 041301 (2011)

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la gravure du nitrure de silicium Si_3N_4 pour la fabrication d'espaceurs pour les nœuds technologiques 28 nm et inférieurs. Le but principal de cette étude est la réduction de la consommation de silicium dans les zones sources/drains lors de la gravure des espaceurs de Si_3N_4 , spécifiquement sur substrat FDSOI où la zone active de silicium est constituée d'une couche mince d'environ 7 nm d'épaisseur avant gravure de la grille de poly-silicium et des espaceurs. Pour cela, plusieurs solutions ont été explorées, avec en particulier une étude approfondie des plasmas pulsés synchronisés.

Nous avons étudié dans un premier temps les procédés plasmas à l'état de l'art utilisés actuellement dans l'industrie pour la gravure des espaceurs, basés sur des chimies plasmas $\text{CH}_x\text{F}_y/\text{O}_2/\text{He}$, ce qui nous a permis d'identifier leurs limites. Dans ces plasmas continus, l'arrêt de gravure sur silicium dans les zones sources/drains des transistors est obtenu par la formation d'une couche SiO_xF_y générée par l'oxydation du substrat de silicium. C'est la formation de cette couche oxydée qui, après retrait par gravure chimique en voie humide (type HF), est à l'origine de la consommation de silicium que l'on appelle « Silicon recess ». En modifiant le rapport des débits du gaz fluorocarboné CH_xF_y et de l'oxygène, il est possible d'obtenir un autre type de passivation : le dépôt d'une couche carbonée. Toutefois, nous avons montré que ce type de passivation n'est pas aussi efficace pour limiter la consommation du plasma et entraîne une dégradation du profil des espaceurs avec la formation d'un large pied.

Un second type de défaut généré dans le substrat de silicium par ces procédés plasmas a été identifié : l'implantation d'espèces carbonées sous la couche d'oxyde SiO_xF_y . Nous avons montré que la concentration de liaisons C-Si mesurée par XPS est corrélée à l'énergie des ions du procédé de gravure des espaceurs, et qu'elle impacte la croissance de silicium par épitaxie lors de l'étape ultérieure de fabrication des zones sources/drains surélevées. Afin de pallier cette difficulté, nous nous sommes intéressés aux traitements plasmas utilisés après la gravure des espaceurs de Si_3N_4 pour réduire la concentration de liaisons C-Si. L'ajout d'un plasma HBr/O_2 de 5 s ou 10 s permet d'éliminer le carbone implanté mais cause une consommation supplémentaire de silicium de 1 nm ou 2 nm respectivement. Dans le but d'éliminer le carbone implanté sans accroître la consommation de silicium, nous avons optimisé un traitement post-gravure non-oxydant constitué d'un plasma radiofréquence N_2/H_2 déporté. La concentration de liaisons C-Si mesurée par XPS est réduite de manière significative grâce à ce traitement plasma N_2/H_2 , et ceci sans consommation supplémentaire de silicium, ce qui permet une croissance d'épitaxie équivalente à celle obtenue sur une surface de silicium vierge.

Suite à l'identification des limitations des procédés actuels de gravure des espaceurs de Si_3N_4 , nous avons étudié l'impact de la modulation en impulsions courtes sur un procédé plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$, en particulier l'impact du rapport cyclique sur la physico-chimie du plasma et sur l'interaction plasma/surface. Lorsque le rapport cyclique diminue, l'équilibre entre oxydation et dépôt carboné sur le silicium est décalé vers les rapports $[\text{CH}_3\text{F}]/[\text{O}_2]$ élevés, alors qu'il est très peu modifié sur le nitrure. De plus, l'épaisseur de silicium consommée dans le régime de passivation par oxydation diminue avec le rapport cyclique. De ce fait, la sélectivité $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ du procédé de gravure

est améliorée dans les plasmas pulsés à faible rapport cyclique et la fenêtre de procédé offrant une sélectivité élevée est élargie.

Les mesures de flux d'ions réalisées dans des plasmas pulsés d'oxygène, de CH_3F et de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ ont montré une forte diminution du flux d'ions pendant le temps ON pour les faibles rapports cycliques, correspondant au comportement des plasmas électronégatifs. De ce fait, la dose d'ions énergétiques atteignant le substrat décroît fortement, et devient même 2 fois plus faible que la dose d'ions peu énergétiques (quelques eV) du temps OFF pour un rapport cyclique de 10%. Grâce à cette diminution de la dose d'ions énergétiques et aux phénomènes assistés pendant le temps OFF par les ions peu énergétiques, la consommation de silicium diminue de 1,5 nm en plasma continu à 0,5 nm en plasma pulsé à 1 kHz et 10% de rapport cyclique. En outre, le sommet de l'espaceur est moins facetté et offre donc une meilleure protection de la grille lors des étapes de gravure ultérieures. Enfin, la concentration de carbone implanté dans le substrat de silicium par le plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ pulsé avec un rapport cyclique de 10% est divisée d'un facteur 2 par rapport au plasma continu.

Dans ce procédé de gravure modulé en impulsions courtes, nous avons observé une oxydation plus importante du flanc des espaceurs révélée après gravure chimique dans une solution HF 1% par une perte de CD latéral. Pour pallier cette oxydation générée principalement pendant le temps OFF, le mélange gazeux $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ a été enrichi en CH_3F , permettant d'augmenter la vitesse de gravure du nitrure et de réduire la durée du procédé plasma sans pour autant modifier l'épaisseur de silicium oxydée. Ainsi, une fois sa chimie optimisée, le procédé de gravure des espaceurs de Si_3N_4 en plasma pulsé synchronisé permet d'obtenir un meilleur profil d'espaceurs qu'en plasma continu, même après retrait de la couche oxydée par le bain HF, et une consommation de silicium réduite.

Afin de réduire encore la consommation de silicium générée par oxydation, nous avons étudié l'ajout d'un gaz contenant du silicium pour former une couche d'oxyde directement par le dépôt de radicaux provenant de la phase gazeuse du plasma. L'ajout de 5 sccm de SiCl_4 dans un plasma continu de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ opéré à haute pression et à faible puissance de polarisation (90 mTorr / 8 W_b) entraîne la formation d'un dépôt SiO_xF_y épais de plusieurs nanomètres et permet la réduction de la consommation de silicium à 0,5 nm. Dans un second plasma continu de $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ opéré à plus faible pression et plus forte puissance de polarisation (20 mTorr / 75 W_b), l'ajout de 5 à 20 sccm de SiF_4 génère le dépôt d'une couche SiO_xF_y dans les zones sources/drains ainsi que sur le flanc des espaceurs mais ne permet pas de réduire l'épaisseur de silicium oxydée par le plasma.

En revanche, pour le second procédé plasma $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ pulsé à 1kHz et un rapport cyclique de 10%, nous avons montré que l'ajout de 5 à 20 sccm de SiF_4 permet de réduire la consommation de silicium à seulement quelques angströms. La couche SiO_xF_y déposée dans les zones sources/drains grâce aux radicaux issus de la dissociation du SiF_4 , probablement assistés par les ions de faible énergie du temps OFF, permettent donc de protéger efficacement le silicium des ions énergétiques qui bombardent le substrat pendant le temps ON générant la consommation du silicium.

Pour finir nous avons étudié une nouvelle méthode de gravure des espaceurs consistant à modifier la couche mince de Si_3N_4 en volume par l'exposition à un plasma d'hélium ou d'hydrogène, puis à retirer la couche modifiée par gravure chimique dans une solution HF. Comme cette chimie présente une sélectivité infinie par rapport au silicium, aucune couche de passivation n'est

nécessaire dans les zones sources/drains. Nous avons montré que l'épaisseur de nitrure gravée en HF dépend du gaz utilisé et donc de la nature des ions. De plus, la composition de surface du nitrure après exposition au plasma est très fortement dépendante des conditions initiales des parois du réacteur. Après exposition du nitrure à un plasma d'hydrogène, nous observons également une augmentation de la concentration en liaisons Si-H et N-H ce qui indique une modification de la composition du nitrure.

Après ces études exploratoires, nous avons développé deux conditions de plasmas H_2 permettant de graver la couche mince de 9 nm de nitrure pour la fabrication des espaceurs. Après retrait de la couche modifiée par plasma dans une solution HF, nous mesurons des espaceurs au profil acceptable bien que le pied soit de largeur trop importante (quelques nanomètres). De plus, aucune consommation de silicium n'est mesurée après les deux procédés, ce qui démontre le fort potentiel de cette nouvelle technologie de gravure pour la fabrication des espaceurs de nitrure.

A partir de ces travaux, de nombreux champs d'investigation restent encore à explorer. Tout d'abord, le procédé de gravure en plasma pulsé synchronisé contenant du SiF_4 devrait être appliqué sur un lot de technologie 28 nm sur substrat FDSOI pour valider la bonne croissance de silicium par épitaxie dans les zones sources/drains. Une fois la fabrication des contacts et des interconnexions terminée, il serait également intéressant de réaliser des tests électriques sur ces plaques pour vérifier les caractéristiques électriques des transistors : résistance d'accès, capacité parasite entre la grille et les contacts.

En effet, une nouvelle problématique est apparue à la fin de la période de cette thèse : la réduction de la capacité constituée par la grille, l'espaceur et la zone source/drain surélevée. Cette capacité est inversement proportionnelle au CD latéral de l'espaceur, mais celui-ci ne peut pas être augmenté de façon importante car il détermine également la longueur effective du canal sous la grille. C'est pourquoi de nouveaux matériaux ont été introduits pour constituer les espaceurs : des matériaux à faible permittivité électrique (low-k) tels que le $SiOCN$ ou le $SiBCN$. Le procédé de gravure des espaceurs devra donc offrir une sélectivité élevée entre ce matériau et le silicium, tout en ne générant pas de modification chimique sur le flanc des espaceurs comme par exemple une oxydation qui ferait perdre au matériau sa propriété de low-k. Le dépôt d'une couche SiO_xF_y sur le flanc des espaceurs par le plasma de gravure pourrait être une solution permettant de conserver les propriétés du matériau.

D'un point de vue scientifique, il serait intéressant de mesurer l'évolution des espèces issues de la dissociation du CH_3F et de l'oxygène par spectrométrie de masse en fonction du rapport cyclique de la modulation plasma en impulsions courtes. En effet, c'est l'équilibre entre ces espèces qui conduit aux réactions de gravure et d'oxydation du nitrure, et qui va influencer les mécanismes ayant lieu pendant le temps OFF du pulse plasma. De même, l'étude des espèces générées par la dissociation du SiF_4 pourrait apporter plus de compréhension sur les mécanismes à l'origine du dépôt de la couche SiO_xF_y observée dans les plasmas continus et les plasmas pulsés de $CH_3F/O_2/He/SiF_4$.

Pour finir, la méthode de gravure consistant à modifier le nitrure par exposition à un plasma H_2 ou He, puis à retirer la couche modifiée par gravure chimique semble prometteuse mais reste à

explorer de façon plus poussée. C'est pourquoi elle est l'objet d'une thèse au LTM dont le but est d'étudier les interactions physico-chimiques entre les ions du plasma et le Si_3N_4 . Une seconde thèse en cours à STMicroelectronics tente quant à elle de montrer la possibilité d'intégrer ce procédé de gravure aux étapes de fabrication des transistors de technologie 20 nm sur substrat FDSOI.